

NANOESTRUTURAÇÃO DE CATODOS DE COBRE COM APLICAÇÕES NA
ENGENHARIA DE FILMES FINOS ELETRODEPOSITADOS DE LIGA NiFe

José Gomes da Silva Filho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS DE ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Rubem Luis Sommer, D.Sc.

Prof. Sergio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Prof^a. Elis Helena de Campos Pinto Sinnecker, D.Sc.

Prof^a. Susana Inês Losada Díaz, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2007

GOMES FILHO, JOSÉ

Nanoestruturação de Catodos de Cobre com Aplicações na Engenharia de Filmes Finos Finos Eletrodepositados de Liga NiFe [Rio de Janeiro] 2007

IX, 114 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Nanoestruturação
2. Nanofabricação
3. Filmes Finos
4. Nanomagnetismo

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A
*meus pais, Auxiladora e Gomes,
minha esposa, Fabiane,
meu irmão Pedro e
meus filhos, Esperança e Daniel.*

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Único e Bom (Marcos 10:18), e a todos seus filhos, filhas, servos e servas que contribuíram para que eu pudesse vencer esta etapa.

A minha orientadora, Prof^a Renata A. Simão, pela dedicação, disponibilidade e colaboração, além do inestimável conhecimento.

Aos seletos professores da Banca, Prof. Sommer, Prof. Camargo, Prof^a Elis e Prof^a Susana, por sua disponibilidade e atenção.

Aos professores do PEMM/COPPE.

Aos atuais Coordenador da EXP/CBPF, Prof. Rubem Sommer, e Diretor do CBPF, Prof. Ricardo Galvão, pelo apoio à Inovação e Desenvolvimento Tecnológicos em suas Gestões, além da Pesquisa, no âmbito daquele Instituto.

Aos professores do LabMag/CBPF pela disponibilização de seus equipamentos, Prof. Alberto Passos, Prof. Luiz Sampaio e Prof. R. Sommer.

Aos professores Marcos de Castro (McGyver) e Geraldo Cernicchiaro pelo uso de seus equipamentos de “sputtering” e SQUID, respectivamente.

Ao Prof. André Gündel e Eng^o. Ricardo Teixeira pela co-participação em trabalhos apresentados em congressos e aos colegas de doutorado Luiz Lima e Marcus David, sempre prontos para discussões pertinentes.

Ao Sr. Jackson e Sra. Ediléia (Didi), do PEMM/COPPE, pelas contribuições técnicas indispensáveis, assim como ao aluno Mauro Gaiotte pela preparação de amostras.

Aos professores Caride e Suzana, meus ex-chefes no CBPF, pela atenção dispensada no início deste trabalho.

Aos que contribuíram durante as etapas anteriores de minha formação, representados por Prof^{as} Lenir Rodrigues e Vilma Raposo, Prof. Gen. João Fernandes, os professores do CMRJ, aos Sgts. Eber e Correia, Profs. Hugo Roquette, Reinaldo Pavarino, Sérgio Gouvêa e José Ricardo, os professores do IME/EB, Profs. Paulo Azevedo, Jacob Orfalhais, Victor Santos, Salomão Hourí e Rex N. Alves, os professores da Eng. de Produção/UFF, Profs. Emmanuel Andrade, Ruben Gutierrez e Annibal Sant’Anna e da CNEN, Profs. Ayrton Caubit, Sylvia Velazques, Ivan Salati e Carlos Malamut.

À secretaria do PEMM/COPPE, representada por Francisco, Célia, Elias, Bruno, Cinthia e Cláudia, pela prontidão e boa vontade no apoio aos trâmites administrativos.

A José Gomes “pai” (*in memoriam*) que me transmitiu, entre outros ensinamentos, as bases do profissionalismo.

A minha mãe, Maria Auxiliadora, sempre amável e dedicada. A primeira professora.

E a minha esposa, Fabiane Molina, uma flor colocada em minha vida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

NANOESTRUTURAÇÃO DE CATODOS DE COBRE COM APLICAÇÕES NA ENGENHARIA DE FILMES FINOS ELETRODEPOSITADOS DE LIGA NiFe

José Gomes da Silva Filho

Novembro/2007

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho propõe novas alternativas para a nanoengenharia de filmes finos ferromagnéticos. Dois novos tipos de catodos nanoestruturados foram desenvolvidos para posterior eletrodeposição dos filmes finos: nanorredes de cobre evaporadas por “sputtering” sobre membranas porosas de alumina, e catodos com nanoriscos paralelos de alta densidade superficial e boa homogeneidade. Em seguida, são apresentados resultados e análises de sua aplicação à nanofabricação de filmes finos ferromagnéticos de liga NiFe. Foram levantados os ciclos de histerese de amostras típicas e obtidas imagens por microscopias de força atômica e magnética. Os estudos são complementados por simulações micromagnéticas das respectivas conformações. Os efeitos observados são coerentes com previsões teóricas e resultados relacionados existentes na literatura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

NANOSTRUCTURING OF COPPER CATHODES WITH APPLICATIONS ON THE
ENGINEERING OF ELECTRODEPOSITED NiFe ALLOY THIN FILMS

José Gomes da Silva Filho

November/2007

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work proposes two new methods for nanoengineering ferromagnetic thin films. Two kinds of nanostructured copper cathodes are developed for electrodeposition of the films: nanonetworks sputter-deposited on alumina membranes and cathodes with parallel nanoscratches of high surface density and good homogeneity. Then, results and analysis of the application of such special cathodes to the nanofabrication of ferromagnetic NiFe alloy thin films are presented and discussed. Hysteresis cycles of typical samples were measured and atomic and magnetic force microscopies images were obtained. Micromagnetic simulations complement the studies. The observed effects are in good agreement with theoretical predictions and related studies from the literature.

ÍNDICE

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. OBJETIVOS	4
1.3. METODOLOGIA	4
1.4. DISTRIBUIÇÃO DOS CAPÍTULOS	6
Capítulo 2 - REVISÃO DA TEORIA E TÉCNICAS UTILIZADAS	9
2.1. TÓPICOS EM FERROMAGNETISMO	9
2.1.1. ENERGIAS MAGNÉTICAS	9
2.1.1.1. Energia Magnetostática	9
2.1.1.2. Energia de Zeeman	13
2.1.1.3. Energia de Troca	13
2.1.1.3.a. Comprimento de Troca	15
2.1.1.4. Energia Magnetoelástica e Magnetostricção	16
2.1.2. ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS	17
2.1.2.1. Anisotropia Magnetocristalina	19
2.1.2.1.a. Anisotropia Magnetocristalina Uniaxial	20
2.1.2.1.b. Anisotropia Magnetocristalina Cúbica	21
2.1.2.2. Anisotropia Magnética de Superfície	22
2.1.3. O CICLO DE HISTERESE MAGNÉTICA	23
2.2. MICROSCOPIAS DE VARREDURA DE FORÇA	24
2.2.1. AFM - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	26
2.2.1.1. AFM-Contato	26
2.2.1.2. AFM-NC: Não-Contato	27
2.2.2. MFM – MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA	28
2.2.2.1. MFM AC	30
2.3. CONCEITOS BÁSICOS DA ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA	33
2.3.1. TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO	34
2.3.2. ADSORÇÃO	35
2.3.3. MODOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	35
2.3.4. PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ELETRODEPOSIÇÃO	36

2.3.5. DENSIDADE E EFICIÊNCIA DE CORRENTE	38
2.3.6. CÁLCULO DA ESPESSURA DO DEPÓSITO	39
2.3.7. INFLUÊNCIA DE ADITIVOS	39
2.3.7.1. A Sacarina como Redutor de Tensões	40
2.3.8. ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE $Ni_{80}Fe_{20}$	42
2.3.8.1. Solução para Eletrodeposição de Ni_xFe_{1-x}	42
2.3.8.2. Comportamento Galvanostático da Solução	44
2.4. FABRICAÇÃO DE NANORREDES METÁLICAS	45
Capítulo 3 - FILMES FINOS POROSOS SOBRE NANORREDES DE COBRE	49
3.1. NANORREDES DE COBRE	49
3.1.1. INTRODUÇÃO	49
3.1.2. FABRICAÇÃO DAS NANORREDES DE COBRE	50
3.1.2.1. Escolha da Matriz Nanoporosa	50
3.1.2.2. Deposição das Nanorredes	53
3.2. FILMES NANOPOROSOS ELETRODEPOSITADOS	56
3.2.1. EXPERIMENTAL	56
3.2.2. INVESTIGAÇÃO PRÉVIA DA VIABILIDADE DO MÉTODO	57
3.2.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	58
3.2.3.1. Medição dos Ciclos de Histerese Planares	58
3.2.3.2. Simulações Micromagnéticas	60
3.2.3.3. Imagens de MFM	64
Capítulo 4 - FILMES FINOS ESTRUTURADOS SOBRE NANORRISCOS PARALELOS	67
4.1. MELHORIA DO ELETROPOLIMENTO DE COBRE UTILIZANDO PASSOS MÚLTIPLOS	67
4.1.1. PROCESSO BÁSICO DE ELETROPOLIMENTO	67
4.1.2. EXPERIMENTAÇÕES INICIAIS	70
4.1.3. PARTIÇÃO DO PROCESSO EM PASSOS MÚLTIPLOS	71
4.1.4. RACIONALIZAÇÃO DO PROCESSO	71
4.1.5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	75

4.2. CATODOS DE COBRE COM NANORRISCOS PARALELOS	76
4.2.1. MOTIVAÇÃO FÍSICA	76
4.2.2. PRODUÇÃO DOS NANORRISCOS	77
4.3. FILMES FINOS DE NiFe ELETRODEPOSITADOS SOBRE CATODOS DE COBRE COM NANORRISCOS	81
4.3.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA	82
4.3.1.1. Experimental	82
4.3.1.2. Resultados	83
4.3.1.3. Discussão	87
4.3.2. ANÁLISE MAGNÉTICA	90
4.3.2.1. Medição dos Ciclos de Histerese Planares	90
4.3.2.2. Simulações Micromagnéticas	92
4.3.2.3. Imagens de MFM	98
Capítulo 5 - CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A pesquisa e o desenvolvimento em dimensões abaixo de 1 μm , até se aproximar das escalas moleculares e atômicas (nm e \AA), levou ao surgimento de novos campos de estudo denominados Nanociências, Nanotecnologia e Nanoengenharia, em analogia às áreas primitivas associadas. Estes campos encontram-se plenamente emergentes e visam o conhecimento e o domínio dos fenômenos característicos, o desenvolvimento de técnicas de fabricação de estruturas nessas escalas (nanofabricação) e o projeto de novos materiais com novas propriedades (materiais nanoestruturados). Isto é considerado uma revolução para a humanidade, devido à possibilidade de organização sistemática e manipulação da matéria em escala nanométrica e mesmo atômica. Em muitos casos os dispositivos, estruturas e sistemas são bem maiores, porém suas propriedades e as técnicas utilizadas para fabricá-los envolvem conceitos e métodos baseados na escala nanométrica.

O próprio embasamento teórico necessário para explicar certos fenômenos pode requerer readequações quando se trata de escalas “nano”. Muitos materiais quando sofrem redução abaixo de aproximadamente 100 nm em uma ou mais de suas dimensões, começam a exibir um conjunto de características únicas e por vezes só pode ser explicado completamente pela mecânica quântica. Certos materiais chegam por exemplo a se tornarem mais ou menos condutores de corrente elétrica, ou de calor, possuem propriedades mecânicas diferentes (dureza, módulo de elasticidade) ou até mesmo passam a ser ferromagnéticos, enquanto normalmente não o seriam (ex. fios de ouro de largura monoatômica), por vezes mesmo à temperatura ambiente. Assim, a engenharia de materiais através das técnicas de nanotecnologia adequadas e do conhecimento correspondente advindo da pesquisa em nanociência, possibilita projetar sua estrutura próximo à escala atômica, influenciando diretamente, p.ex., o comportamento dos elétrons no interior da matéria, os quais, por possuírem um caráter também ondulatório, se mostram sensíveis à geometria nanoscópica do meio. Desta

forma se torna possível alterar as propriedades fundamentais de um material, sem alterar sua composição química.

Como alguns dentre os inúmeros exemplos de fenômenos e aplicações tecnológicas em nanoescala podem ser citados:

- magneto-resistência gigante em materiais nanocristalinos;
- nanocamadas com barreiras seletivas ópticas;
- nanocamadas de revestimentos duros e extra-duros;
- dispersões de nanopartículas com propriedades optoeletrônicas;
- detectores químicos e biológicos nanoscópicos;
- sistemas ultraminiaturizados de transporte intracorporal de medicamentos;
- nova geração de lasers;
- catalisadores nanoestruturados;
- sistemas em chip único com cada vez maior nível de integração;
- produtos baseados em nanotubos de carbono;
- materiais reforçados por nanopartículas;
- novos isolamentos térmicos;
- sistemas de nanoinjeção de tintas;
- novos filmes finos e ultrafinos para armazenamento de informações magnéticas, ópticas, piezoelétricas etc.;
- dispositivos moleculares;
- ferramentas nanoestruturadas de alta dureza.
- etc.

A organização sistemática da matéria em escala nanométrica também é fundamental para sistemas biológicos. A tríade “nano” (engenharia, tecnologia e ciência) promete permitir p.ex. posicionar componentes artificiais diretamente dentro de células e mesmo fabricar novos materiais utilizando os mesmos métodos de auto montagem e auto replicação existentes na natureza (e no futuro até mesmos novos métodos), sendo esta uma poderosa combinação entre materiais e biotecnologia.

Os componentes em nanoescala possuem alta razão área-volume, fazendo deles ideais para uso em materiais compostos, sistemas reagentes, transporte intracorpóreo de medicamentos e armazenamento de energia.

O tamanho finito das entidades materiais comparados com a escala molecular, determina um aumento da importância relativa da tensão superficial e dos efeitos eletromagnéticos locais, tornando os materiais nanoestruturados mais duros e menos quebradiços.

As escalas de comprimento de onda de interação de vários fenômenos ondulatórios se tornam comparáveis ao tamanho da entidade material, tornando os materiais adequados para várias aplicações, como p.ex. as optoeletrônicas e nanomagnéticas.

A nanoestruturação de superfícies visando criar sítios com propriedades magnéticas específicas, seja localmente ou se estendendo a escalas mais amplas, como centímetros ou milímetros é um campo de grande interesse, já há alguns anos. Esta objetiva desde a aplicação mais conhecida que é fabricação de mídias de gravação magnéticas com cada vez maior densidade de informação (bits/cm²) e melhor qualidade de resposta (tempo, estabilidade, nível de ruído etc.) até a fabricação de sensores específicos baseados em efeitos magnéticos peculiares como os magnetoópticos e os vários tipos de magneto-resistência e magnetoimpedância, assim como o desenvolvimento da spintrônica ou dos chamados MEMS e NEMS (micro/nanoelectromechanical systems). Como ilustração, o desenvolvimento de sistemas eletromecânicos micro e nanométricos é de vital importância p.ex. na indústria aeroespacial, já que a miniaturização de tais componentes possibilitará entre outras vantagens a diminuição dos custos de lançamento, os quais dependem diretamente do peso total das espaçonaves e satélites espaciais. Entre os componentes onde podem ser aplicados efeitos magnéticos em dimensões reduzidas estão os micro/nanomotores, micro/nanoengrenagens de baixo atrito, micro/nanossensores, dispositivos de guiamento inercial, de visão adaptativa, de ressonância nanomecânica e outros micro/nanoinstrumentos. Sua baixa massa, baixo consumo de potência (são controlados por baixíssimos níveis de tensão-corrente), associados a novas capacidades e propriedades características das dimensões ultra-reduzidas são de grande interesse tecnológico, onde, particularmente os dispositivos atuados eletromagneticamente têm se mostrado os mais estáveis mecanicamente.

As estruturas magnéticas individuais podem ser formadas por uma ou mais camadas de materiais cujas propriedades magnéticas variam de camada a camada de acordo com o comportamento magnético desejado (ferromagnético, antiferro, para, superpara, dia ou ferrimagnético). Tais materiais podem ainda ser condutores, semicondutores ou isolantes, p.ex., quando se deseja explorar efeitos de tunelamento. Sua fabricação sobre a superfície suporte, ou substrato, pode ainda ser executada de modo denominado “positivo”, seja isoladamente ou em arranjos (arrays), como pontos (dots) de diferentes formatos (retangulares, circulares, triangulares, elipsoidais etc), diferentes organizações espaciais e razões de aspecto, ou fitas “planas” (stripes), fios, anéis (rings), zigue-zagues etc. Todos estes elementos também podem ser fabricados em sua versão negativa (antidots, antistripes etc), sendo os mesmos erodidos p.ex.

por meio de plasmas ou quimicamente corroídos em um filme (ou conjunto de multicamadas) matriz, geralmente através de uma máscara devidamente pré-estruturada. Sejam as estruturas positivas ou negativas, elas se utilizam, em alguma etapa de sua fabricação, de um processo de deposição adequado, que pode ser evaporação, sputtering, MBE (molecular beam epitaxy), CVD (chemical vapor deposition), PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition), PLD's (pulsed laser deposition) e outros, ou, em particular, da deposição eletroquímica (eletrodeposição), aqui adotada.

1.2. OBJETIVOS

Situada no contexto acima explanado, esta tese de doutorado em Engenharia de Materiais visa, desde sua concepção inicial, contribuir tecnologicamente para o desenvolvimento das áreas emergentes mencionadas, em particular aplicadas à nanofabricação de filmes finos magnéticos. Ao mesmo tempo, ela procura atender, particularmente, a dois desafios: (a) de atingir um bom domínio das tecnologias envolvidas, a pelo menos 2 dimensões, não se limitando portanto à espessura dos filmes finos e estruturas fabricadas e (b) não utilizar técnicas nanolitográficas que envolvem aparatos mais dispendiosos como feixe de elétrons ou íons, raios X, interferência LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) etc.

Especificamente, se pretende propor uma inovação tecnológica aplicada à estruturação nanométrica de filmes finos ferromagnéticos (FFFM's), assim como demonstrar sua viabilidade. Tal inovação consiste na nanoestruturação indireta dos FFFM's de interesse através de sua eletrodeposição sobre dois tipos de catodo previamente nanomodificados, resultando em novas estruturas morfológicas e magnéticas dos filmes assim produzidos (nanoengenharia).

1.3. METODOLOGIA

Para atingir seu objetivo este trabalho procurou seguir a seguinte metodologia:

i. Proceder a uma revisão bibliográfica, abrangendo o embasamento teórico e de técnicas a utilizar.

ii. Utilizar um único material ferromagnético como referência para avaliar os processos desenvolvidos. Foi escolhida uma liga de níquel e ferro, o permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), que já é utilizado e seu uso potencial continua sendo bastante pesquisado em várias aplicações ligadas à nanotecnologia e ao nanomagnetismo. Vários trabalhos

estudaram ou revisaram os efeitos da nanoestruturação sobre as propriedades magnéticas de filmes finos de permalloy e suas características morfológicas [1-8]. Sua cristalinidade/nanocristalinidade, também pode ser alterada com bom controle, em particular quando o mesmo é depositado eletroquimicamente. Além disso o intervalo em que podem variar suas características magnéticas e morfológicas, quando o permalloy é nanoestruturado, se mostra suficientemente grande para que tais modificações possam ser detectadas com os principais equipamentos disponíveis. Como ilustrações, a coercividade de um filme fino nanoestruturado de permalloy pode ultrapassar 200 Oe, enquanto que seu valor típico no interior de amostras estensas (“bulk”) é de apenas 1 a 3 Oe, no eixo fácil, além de poderem ser induzidas anisotropias tanto em sítios nanométricos quanto mesmo em regiões macroscópicas, dependendo do processo utilizado. Tais fatores, principalmente, determinaram a escolha do permalloy, neste trabalho.

iii. Fabricar catodos especialmente projetados, de modo que os filmes finos ao serem eletrodepositados sobre eles resultassem indiretamente nanoestruturados. Dois tipos de catodos foram especificamente fabricados e utilizados neste trabalho, seja visando produzir filmes finos nanoporosos, para o que se utilizou o formato de nanorredes, seja produzir filmes finos com notáveis anisotropias planares, tanto morfológicas quanto magnéticas, se construindo catodos com riscos nanométricos paralelos de alta densidade. Mais detalhadamente, tem-se:

- a) *nanorredes de cobre*, fabricadas pela evaporação controlada deste metal sobre membranas porosas de alumínio anodizado, onde a eletrodeposição de um metal ou liga ferromagnéticos sobre elas resultará na formação de filmes ferromagnéticos com poros nanométricos (nanoporosos), os quais alterarão suas propriedades magnéticas e
- b) *placas de cobre com nanoriscos paralelos* (sulcos) aproximadamente diédricos (seção transversal ~ “V”), distribuídos com alta densidade e grande homogeneidade por toda sua superfície. Tais nanoriscos acarretam uma alteração na distribuição superficial de cargas elétricas (e campo elétrico) no catodo, o que causará, conforme será visto posteriormente, modificações na morfologia cristalina (razão de aspecto e orientação geométrica) e nas propriedades magnéticas dos filmes aí eletrodepositados.

As dimensões típicas de tais catodos são da ordem de uns poucos mm² visando caberem nos pequenos espaços dos porta-amostras de alguns dos equipamentos utilizado. Entretanto, a princípio, podem vir a ser fabricados com vários cm², ou mais, dependendo de possíveis aplicações futuras.

iv. Gerar imagens de AFM (Atomic Force Microscope) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para avaliar as conformações morfológicas e suas alterações.

v. Medir as características de histerese magnética das amostras produzidas utilizando um equipamento SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) o qual proporciona uma ótima sensibilidade.

vi. Gerar simulações micromagnéticas associadas ao comportamento magnético das amostras ao se variar o campo externo aplicado, para fins de complementação e melhor entendimento dos fenômenos observados.

vii. Gerar mapeamentos da conformação magnética superficial das amostras utilizando o MFM (Magnetic Force Microscope).

viii. Discutir os resultados, procurar possíveis explicações dos fenômenos observados e gerar conclusões correspondentes.

1.4. DISTRIBUIÇÃO DOS CAPÍTULOS

A tese possui a seguinte estrutura geral:

- Introdução : Capítulo 1
- Revisão conceitual: Capítulo 2
- Experimental, resultados, análise e discussões referentes à produção dos filmes finos nanoporosos: Capítulo 3
- Experimental, resultados, análise e discussões referentes à produção dos filmes finos sobre nanorriscos: Capítulo 4
- Conclusões e desenvolvimentos futuros: Capítulo 5.

Em maiores detalhes, tem-se:

No Capítulo 2 são resumidos conceitos específicos em Magnetismo com ênfase nas energias e anisotropias características. É também feita uma revisão das técnicas de Microscopia de Varredura de Força utilizadas, ou seja, AFM (Microscopia de Força Atômica) e MFM (Microscopia de Força Magnética). São ainda exibidos conceitos essenciais necessários a um melhor entendimento da técnica de eletrodeposição galvanostática, usada neste trabalho para a deposição dos FFFM's de permalloy sobre os novos catodos produzidos, a qual é particularmente descrita. E no final são revistos resumidamente alguns trabalhos anteriores relativos à fabricação de nanorredes metálicas sobre matrizes de alumina porosa.

O Capítulo 3 trata de todas as etapas para a produção dos filmes finos nanoporosos, iniciando pela produção das nanorredes de cobre. Em seguida os

resultados morfológicos e análises magnéticas provenientes do uso de tais catodos para a eletrodeposição galvanostática dos referidos FFFM's são apresentados.

No Capítulo 4, inicialmente é descrita uma melhoria no processo de eletropolimento de superfícies de cobre, descoberta ao se particionar o processo em múltiplos passos de menor duração. A seguir é descrita a fabricação os catodos de cobre com nanorriscos paralelos de alta densidade superficial e são produzidos e analisados os filemes finos de permalloy eletrodepositados sobre tais catodos

E no Capítulo 5 constam as conclusões gerais e são sugeridas várias possibilidades de continuidade dos trabalhos, na forma de novos temas adequados à atividade de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Tecnológicos principalmente no âmbito da cooperação entre laboratórios do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) e do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Um esquema geral da tese pode ser visualizado na Fig. 1.1.

Finalmente, esta tese de doutorado deu origem a 3 publicações em congressos no ano de 2007 [9-11], além de outros trabalhos em fase de organização.

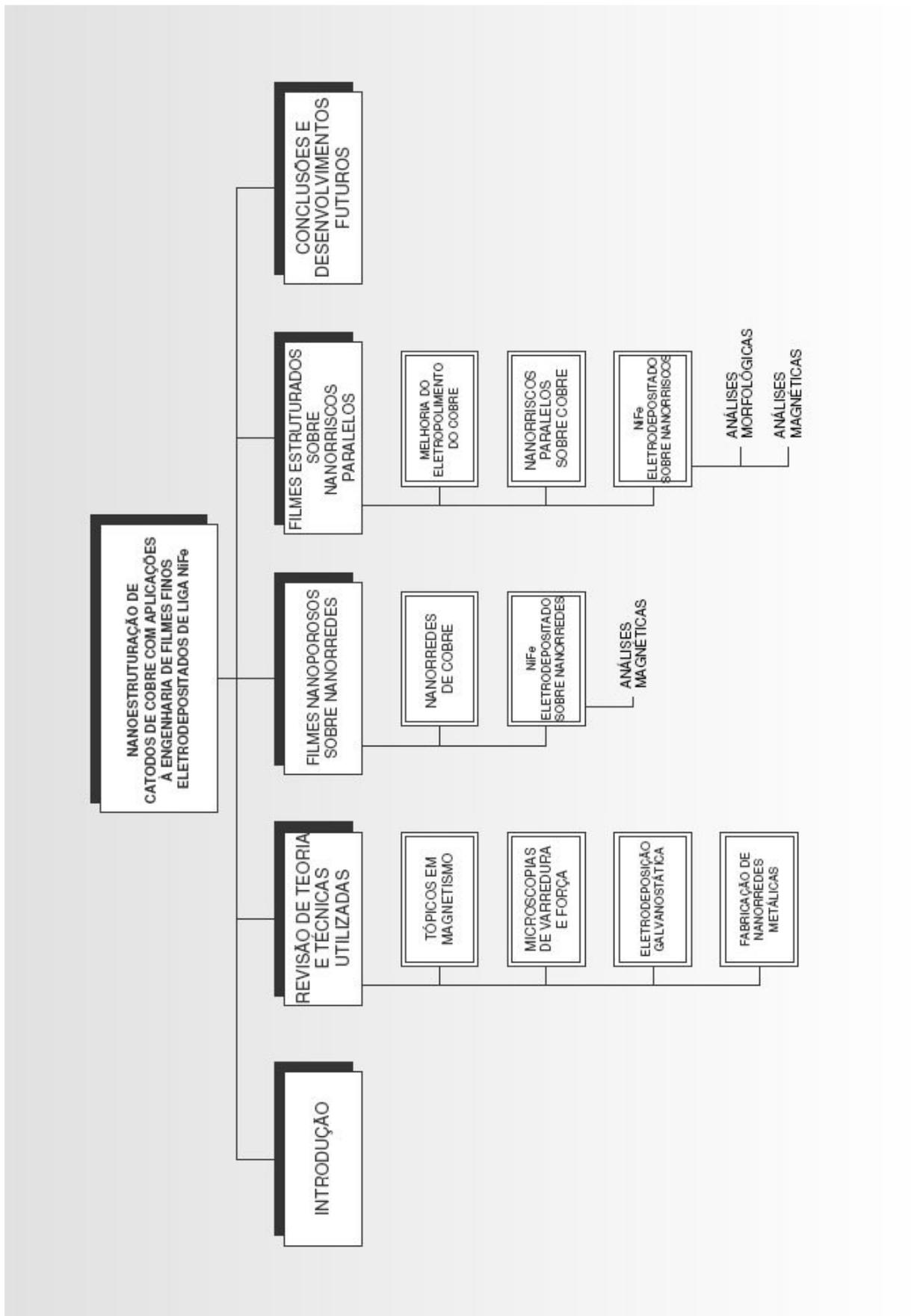


Figura 1.1: Esquema Geral de Organização da Tese

Capítulo 2

REVISÃO DA TEORIA E TÉCNICAS UTILIZADAS

2.1. TÓPICOS EM FERROMAGNETISMO

Conceitos básicos que auxiliam o entendimento dos fenômenos e comportamentos tipicamente ferromagnéticos tratados no decorrer deste trabalho estão resumidos abaixo. Publicações e monografias mais completas e aprofundadas, [12-24], serão referenciadas aqui e no decorrer dos capítulos posteriores, à medida que seja concernente.

São denominados ferromagnéticos (FM) os materiais que ao serem expostos a um campo magnético externo, os momentos magnéticos resultantes de seus átomos e spins eletrônicos, tendem a se alinhar no sentido deste campo, mantendo um estado de magnetização não nulo, que permanece mesmo após a retirada do campo aplicado. Esta magnetização residual também pode ocorrer espontaneamente, por ocasião da formação do material, mesmo sem a presença de um campo externo.

O ferromagnetismo ocorre apenas abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie, T_C , própria de cada material. Entre os elementos metálicos existentes na natureza, apenas o Fe, Co e Ni são FM à temperatura ambiente. O Gd possui $T_C \sim 18^\circ\text{C}$.

2.1.1. ENERGIAS MAGNÉTICAS

2.1.1.1. Energia Magnetostática

A energia magnetostática se origina das interações clássicas entre dipolos magnéticos. Para um material contínuo valem as equações de Maxwell. No problema magnetostático em questão, não se consideram quaisquer campos elétricos ou correntes livres. Assim, se aplicam apenas duas equações:

$$\text{div } B = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{rot } H = 0 \quad (2.2)$$

onde H é o campo magnético e B a indução magnética. Entretanto é prática comum utilizar o termo campo para ambas as quantidades indistintamente, ou então denominar B de campo induzido, apesar das mesmas serem formalmente diferentes.

A indução magnética B é determinada por $B = \mu_0(H+M)$, sendo M a magnetização. Uma solução geral da Eq. 2.2 é determinada por

$$H = -\nabla U \quad (2.3)$$

onde U é o potencial escalar magnético. Inserindo as expressões para B e H em (2.1) obtém-se, para o interior de corpos magnético estensos:

$$\Delta U_{in} = \text{div} \mathbf{M} \quad (2.4)$$

e fora, no ar ou vácuo:

$$\Delta U_{ext} = 0 \quad (2.5)$$

Estas equações precisam ser resolvidas com as condições de contorno:

$$U_{in} = U_{ext}, \quad \frac{\partial U_{in}}{\partial n} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial n} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} \quad (2.6)$$

na superfície do magneto para obter U e derivar deste H ; \mathbf{n} é o unitário normal à superfície em questão, tomado positivo no sentido para fora da mesma.

Utilizando a relação (2.4) o potencial escalar magnético pode ser calculado da distribuição de magnetização $M(r)$. O campo desmagnetizante H_d é obtido então usando (2.3).

Por fim, a energia magnetostática é determinada por

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d d^3r \quad (2.7)$$

Os efeitos de forma ou o campo desmagnetizante podem ser explicados como resultando da energia de dipolo da amostra magnetizada, que é a energia necessária para posicionar os dipolos elementares que formam o dipolo magnético macroscópico que é a amostra. Custa energia posicionar os dipolos adjacentes quando eles possuem a mesma orientação (Fig. 2.1a). Esta energia fica armazenada nos campos em torno da configuração de dipolos. O custo de energia é menor quando os dipolos

são dispostos em fila e no mesmo sentido (Fig. 2.1b) e possuem uma energia negativa, que fica tanto mais negativa quanto mais próximos eles estão.

A energia potencial resultante da interação de um dipolo magnético μ_m com um campo magnético externo $B_0 = \mu_0 H$ é dada por:

$$E = -\mu_m \cdot B_0 \quad (2.8)$$

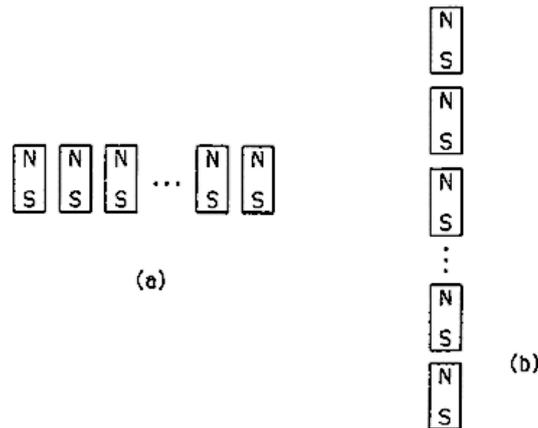


Figura 2.1: Montagem de dipolos em configurações (a) de alta energia e (b) de baixa energia.

Este mesmo resultado pode ser estendido para um conjunto rígido de dipolos. A energia potencial por unidade de volume para uma amostra macroscópica de magnetização $M = N\mu_m/V$ em um campo externo pode ser escrito como:

$$\left(\frac{N}{V}\right)U = u = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.9)$$

Quando o campo magnético de interesse não é externo, mas é devido à magnetização em si, H_d , o fator $1/2$ deve ser incluído acima. Isto porque as interações de dipolo não devem ser contabilizadas 2 vezes como na aplicação à auto-energia que, efetivamente, conta cada dipolo uma vez como uma fonte de campo e outra como um magneto dentro do campo. A densidade de energia magnetostática corrigida tem a forma vista nas Eqs. 2.10 e 2.11. Estas equações representam o trabalho feito ao se construir um certo estado de magnetização em uma amostra. Por exemplo, uma folha infinita magnetizada perpendicularmente ao seu plano possui densidade de energia $u = \mu_0 M^2 / 2$.

$$u = -\left(\frac{\mu_0}{2}\right) \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d \quad (2.10)$$

ou

$$u = \left(\frac{\mu_0}{2}\right) NM^2 \quad (2.11)$$

Examinando mais cuidadosamente o processo de magnetização de uma amostra, considere-se a curva de magnetização (Fig. 2.2). Para o processo de magnetizar a amostra do estado desmagnetizado até qualquer ponto (M_1, B_1) , 3 densidades de energia podem ser definidas: a energia potencial da amostra magnetizada, $-M_1B_1$, assim como as energias A_1 e A_2 , definidas a seguir.

Da figura fica claro que as expressões matemáticas para A_1 e A_2 podem ser dadas pelas integrais sob a curva, para cada eixo:

$$A_1 = \int_0^{M_1} B(M) dM \quad (2.12)$$

e

$$A_2 = \int_0^{B_1} M(B) dB \quad (2.13)$$

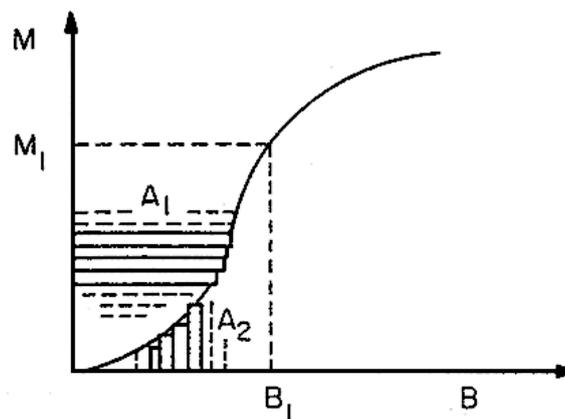


Figura 2.2: Curva típica de magnetização para uma amostra levada de um estado desmagnetizado até $M_1 \neq 0$, com o campo crescendo de $B=0$ para $B=B_1$ (de [14])

Para interpretar fisicamente estas duas grandezas, observa-se que se A_1/A_2 for pequena, o material é considerado facilmente magnetizável, ou seja, um menor trabalho é necessário para sua magnetização. A_1 é o trabalho feito pelo campo para levar a amostra ao estado de magnetização M_1 . O termo A_2 é proporcional à energia cedida pelo material magnetizado quando é colocado em um campo magnético. Em outras palavras, A_1 é o trabalho feito sobre a amostra e A_2 o trabalho feito pela

amostra. Note-se que ambas as quantidades são dependentes do caminho de magnetização.

A energia interna da amostra será igual a sua energia potencial, $-\mu_0 M_1 H_1$, mais o trabalho feito para magnetizá-la:

$$u = -M_1 B_1 + A_1 = -A_2 = -\mu_0 \int_0^{H_1} M(B) dH \quad (2.14)$$

Se a amostra já se encontrar magnetizada na ausência de um campo (i.e. $A_1=0$) e, quando o campo é ligado, a amostra é inserida no campo devidamente alinhada, sua energia decresce de um valor A_2 . Assim, a energia interna de uma amostra magnética diminui na presença de um campo e quando exposta a um campo, pode realizar trabalho.

Posteriormente será visto que os valores das integrais de A_1 e A_2 dependem da direção de magnetização de um cristal, caracterizando a chamada energia de anisotropia magnetocristalina.

2.1.1.2. Energia de Zeeman

Para a energia de um corpo magnético em um campo H externo obtém-se

$$E_{ext} = -\mu_0 \int_V M \cdot H_{ext} d^3r \quad (2.15)$$

Devido à linearidade das equações de Maxwell, o princípio de superposição permite uma simples adição direta também deste termo de energia.

2.1.1.3. Energia de Troca

A interação entre os spins atômicos responsável pelo estabelecimento da ordem magnética é a interação de troca (“exchange”), que é de origem elétrica. Para um par de átomos vizinhos, ela pode ser expressa como uma função de seus operadores spin S_i e S_j na forma:

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J S_i \cdot S_j \quad (2.16)$$

Sendo \mathcal{H}_{ex} conhecido como hamiltoniano de Heisenberg, embora definido por Dirac, e J o parâmetro (ou integral) de troca, que pode ser calculado através de Mecânica Quântica. Como esta interação decresce rapidamente com a distância entre os átomos, basta se considerar, para um conjunto maior de átomos as componentes entre vizinhos mais próximos.

Pode-se então escrever para a energia de troca de um par de átomos de spin S em um material ferromagnético, como função do ângulo $\phi_{i,j}$ entre os spins, a relação:

$$E_{ex}^{par} = -2JS^2 \cos \phi_{i,j} \quad (2.17)$$

onde expandindo o termo em cosseno como $\cos \phi = 1 - \frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{24} - \dots$, considerando apenas até a segunda ordem e redefinindo o nível zero da energia de troca desprezando a parte independente de ϕ , obtém-se :

$$E_{ex} = JS^2 \sum_{N,N} \phi_{i,j}^2 \quad (2.18)$$

Utilizando agora a variável continua $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_{sat}$ para a magnetização, obtém-se para pequenos ângulos,

$$|\phi_{i,j}| \approx |m_i - m_j| \approx |(r_i \cdot \nabla) m| \quad (2.19)$$

onde r_i é o vetor posição do ponto de rede i para o j . Então a energia de troca é dada por

$$E_{ex} = JS^2 \sum_i \sum_{r_i} [(r_i \cdot \nabla) m]^2 \quad (2.20)$$

Substituindo o somatório em i por uma integral sobre o corpo ferromagnético, obtém-se

$$E_{ex} = \int_V A \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] d^3r \quad (2.21)$$

sendo a constante de troca A , ou rigidez de troca, dada por:

$$A = \frac{JS^2 c}{a} \quad (2.22)$$

onde a é a distancia entre os vizinhos adjacentes e $c \in \{1, 2, 4\}$ para estruturas cristalinas cúbica simples, ccc e cfc, respectivamente. A rigidez de troca é uma medida da força do acoplamento entre os spins do sistema.

2.1.1.3.a. Comprimento de Troca

O comprimento de troca de um material indica a mínima distância a partir da qual a M_s local pode alterar sua direção sem envolver densidades de energia de troca muito altas, sendo proporcional à largura de uma parede de domínio [13,14].

Ao se examinar a transição de orientação que existe junto a uma interface, na qual a magnetização é fixada em uma direção diferente daquela do eixo fácil no interior do material, verifica-se que a espessura desta transição é exatamente o comprimento de troca, l_{tr} , e que é governado pela raiz quadrada da razão entre a rigidez de troca A (Eq. 2.23) e o custo de energia de ter spins próximos à interface a um ângulo não-nulo com o eixo fácil do interior.

O primeiro caso a se observar, seria o da magnetização paralela à interface, onde não existiria componente perpendicular próximo à interface. Afastando-se da superfície, $M(x)$ gira sob a influência da energia de anisotropia interna. Neste caso, a formula matemática para o comprimento de troca fica:

$$l_{tr}^{\parallel} = \sqrt{\frac{A}{K_{un}}} = \frac{\delta_{parede}}{\pi} \quad (2.23)$$

sendo K_{un} o coeficiente de energia de anisotropia magnética uniaxial.

Este caso paralelo é o mais freqüentemente encontrado. Uma forte energia de anisotropia interior diminui o comprimento da troca.

No segundo caso, quando a orientação dos spins na interface possui uma componente perpendicular, a energia de anisotropia é aumentada pela energia magnetostática associada com a interface carregada; a magnetização no interior do material é conduzida pelo eixo fácil por $K_{un} + 2\pi M_{\perp}^2$:

$$l_{tr}^{\perp} = \sqrt{\frac{A}{K_{un} + 2\pi \cdot \Delta M_{\perp}^2}} \quad (2.24)$$

Da Tabela 2.1 tem-se idéia da magnitude da energia magnetostática, energia de anisotropia e comprimentos de troca calculados para interfaces perpendiculares com $K_{un}=0$ e paralelas para Fe, Co e Ni. Uma importante consequência destes resultados é o fato da interação de troca, pelo comprimento de troca, poder transmitir a direção de magnetização em uma região através de vários nanômetros para outra região. Este acoplamento de troca pode efetivamente alterar a magnetização e o alcance de influência de certos defeitos.

Tabela 2.1: Densidades de energia de anisotropia e magnetostática e comprimentos de troca para Fe, Co e Ni.

	$\frac{\mu_0 M_s^2}{2}$ (10^5 J/m ³)	K_u (10^3 J/m ³)	l_{tr}^{\parallel} (nm) Paralelo	l_{tr}^{\perp} (nm) Perpendicular
Fe	19	48	14	2.3
Co	12	410	5	2.9
Ni	1.5	4.5	47	8.2

Para filmes finos onde aparecem paredes de Néel [13] a equação do comprimento de troca utiliza o coeficiente de energia do campo efetivo, $K_d = J_s^2/2\mu_0$, resultando em:

$$l_{tr} = \sqrt{\frac{A}{K_d}} \quad (2.25)$$

Para analisar a interação de troca em outras configurações, como em nanopartículas, também se faz necessário considerar resoluções da ordem deste último comprimento de troca, que se encontra em torno de 1 nm no Fe.

2.1.1.4. Energia Magnetoelástica e Magnetostricção

O efeito magnetostrictivo é a variação de dimensão associada à variação de magnetização de um ferromagneto. O coeficiente de magnetostricção λ é a variação fracionária de comprimento associada com a variação de magnetização de zero ao valor de saturação. A magnetostricção varia com diferentes direções cristalográficas em um monocristal ferromagnético.

O efeito de uma deformação unidirecional em uma amostra é introduzir uma anisotropia adicional na magnetização. No ferro, por exemplo, o efeito de uma tensão

é produzir uma tendência de magnetização através de uma certa direção de preferência paralela à deformação. A isto se associa uma componente de energia denominada magnetoelástica.

Uma relação física bem próxima existe entre a anisotropia magnetocristalina e a magnetostricção. A magnetostricção ocorre porque a energia de anisotropia magnetocristalina depende da deformação de tal forma que a configuração estável de um cristal magnético se apresenta deformada em relação à rede original. Assim, o cristal se deformará espontaneamente se implicar em uma diminuição da energia de anisotropia magnetocristalina.

As energias magnetoelásticas podem fornecer importante contribuição à energia magnética total de um cristal ferromagnético que se apresente tensionado e assim afetar as propriedades dos domínios substancialmente.

Um coeficiente de magnetostricção λ é definido como uma média ponderada dos coeficientes direcionais (para cristais cúbicos) λ_{100} e λ_{111} . A contribuição magnetoelástica para a energia é então:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda \tau \cdot \text{sen}^2 \phi \quad (2.26)$$

onde τ é a tensão trativa atuando e ϕ o ângulo entre esta tensão e a direção de magnetização. Como resultado as paredes de domínio encontram barreiras locais de energia devidas às tensões na vizinhança de imperfeições em cristais.

2.1.2. ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS

De modo geral e didático, entende-se por anisotropia magnética qualquer alteração direcional nas propriedades magnéticas correspondentes observada em locais específicos do corpo em estudo, variante ou não no tempo e que pode ser espontânea ou induzida. Ao se estudar detalhadamente uma região, por exemplo através de um MFM, é comum se encontrar variações magnéticas pontuais, ou singularidades, associadas a defeitos ou elementos estranhos não-intencionais e isolados, porventura encontrados na região em estudo. Todavia as anisotropias de interesse são aquelas associadas a alterações no comportamento coletivo de grupos de átomos, seja dentro de um mesmo grão cristalino ou estrutura artificial, ou em grupos de tais estruturas (arranjos de pontos, grãos nanoestruturados, poros, linhas, riscos etc.).

Algumas destas anisotropias são intrínsecas de cada material e a princípio não podem ser alteradas, como a anisotropia magnetocristalina, associada às direções dos eixos cristalinos e características da rede específicos de uma dada forma alotrópica do material. Entretanto outras dependem de fatores extrínsecos, como tensões no material, forma (formato, dimensões laterais, espessura, razão de aspecto), variações superficiais e de interface, rugosidades, arranjo das estruturas existentes, substâncias adicionadas homoganeamente com fins específicos, alterando mesmo o tipo de material etc. Estes fatores podem ser manipulados para influenciar nas anisotropias locais e globais de um dado corpo ou região e seu controle possibilita causar modificações pré-determinadas, caracterizando uma das ações do que se denomina nanoengenharia, no caso, das propriedades magnéticas.

O fenômeno da anisotropia magnética tem como consequência imediata a orientação preferencial da magnetização ao longo de certas direções características de cada material ou corpo, seja ele “virgem”, submetido a algum tratamento macroscópico ou mesmo micro ou nanomodificado, ou seja, a energia magnética, se manifesta de várias formas mas sempre está associada a uma determinada anisotropia (ver esquema da Fig. 2.3). Em resumo, as formas de anisotropia magnética mais comuns [20] são:

1. Anisotropia cristalina, ou magnetocristalina.
2. Anisotropia de troca (intercâmbio).
2. Anisotropia de magnetostricção.
4. Anisotropia de superfície.
5. Anisotropia de forma.
6. Anisotropias induzidas por
 - a) Tratamento térmico (em inglês “annealing”) na presença de campo magnético aplicado
 - b) Deformação plástica;
 - c) Irradiação magnética, i.e., irradiação com partículas de alta energia com campo magnético aplicado.
 - d) Variação local do campo elétrico por ocasião da (eletro)deposição (ver Cap.4).

Das anisotropias acima citadas, apenas a anisotropia magnetocristalina é propriedade intrínseca do material. Portanto, todas as outras são extrínsecas ou ‘induzidas’.

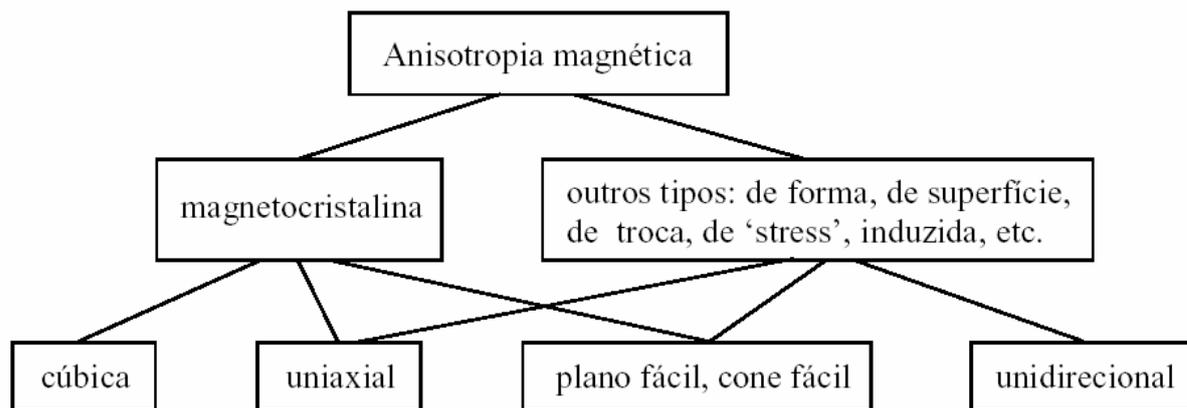


Figura 2.3: Principais tipos de anisotropias magnéticas (de [20])

2.1.2.1. Anisotropia Magnetocristalina

O hamiltoniano de Heisenberg (Eq. 2.16) é completamente isotrópico e seus níveis de energia não dependem da direção espacial na qual o cristal é magnetizado. Se não houvesse nenhum outro termo de energia, a magnetização sempre desapareceria quando o campo externo fosse nulo. Porém, materiais magnéticos reais não são isotrópicos. Assim os ímãs permanentes em microfones e alto-falantes não perdem a magnetização permanente após fabricados.

A anisotropia magnetocristalina não é devida simplesmente à anisotropia de interação de dipolos, embora, em alguns materiais essas interações sejam importantes. Note-se que, para spins restritos a estarem ferromagneticamente alinhados por uma forte interação de troca, as interações de dipolo diminuem a energia para spins colineares e aumentam para adjacentes. Assim um simples mecanismo de dipolo falharia em explicar por exemplo a preferência do Ni-cfc em estar magnetizado perpendicularmente a seus planos de maior densidade atômica, (111). Acrescente-se que qualquer interação de simetria dipolar se esvai quando somada sobre átomos de uma rede cúbica.

O acoplamento do momento magnético à rede se faz entre sua componente spin com o formato e orientação do orbital (acoplamento spin-órbita) assim como na ligação química dos orbitais de um dado átomo com seu ambiente local, ou seja, o campo elétrico cristalino. Se o campo cristalino local visto por um átomo for de baixa simetria e se os elétrons da ligação deste átomo possuírem uma distribuição de carga assimétrica, então os orbitais atômicos interagirão anisotropicamente com o campo cristalino. Em outras palavras, certas orientações para os orbitais moleculares ou distribuições de carga para elétrons de ligação são energeticamente preferenciais (mais

“fáceis”). É importante para a anisotropia magnetocristalina se manifestar, que haja um caráter direcional significativo na ligação.

Da Fig. 2.4 , [14,15,21], tem-se a curva de magnetização versus H para cristais de Ni e Fe, onde se observa a dependência da magnetização com a direção do campo aplicado.

2.1.2.1.a. Anisotropia Magnetocristalina Uniaxial

A energia magnetocristalina é normalmente pequena comparada à energia de troca. Mas a direção da magnetização só é determinada pela anisotropia, porque a interação de troca apenas tenta alinhar os momentos magnéticos paralelamente, não importando em qual direção.

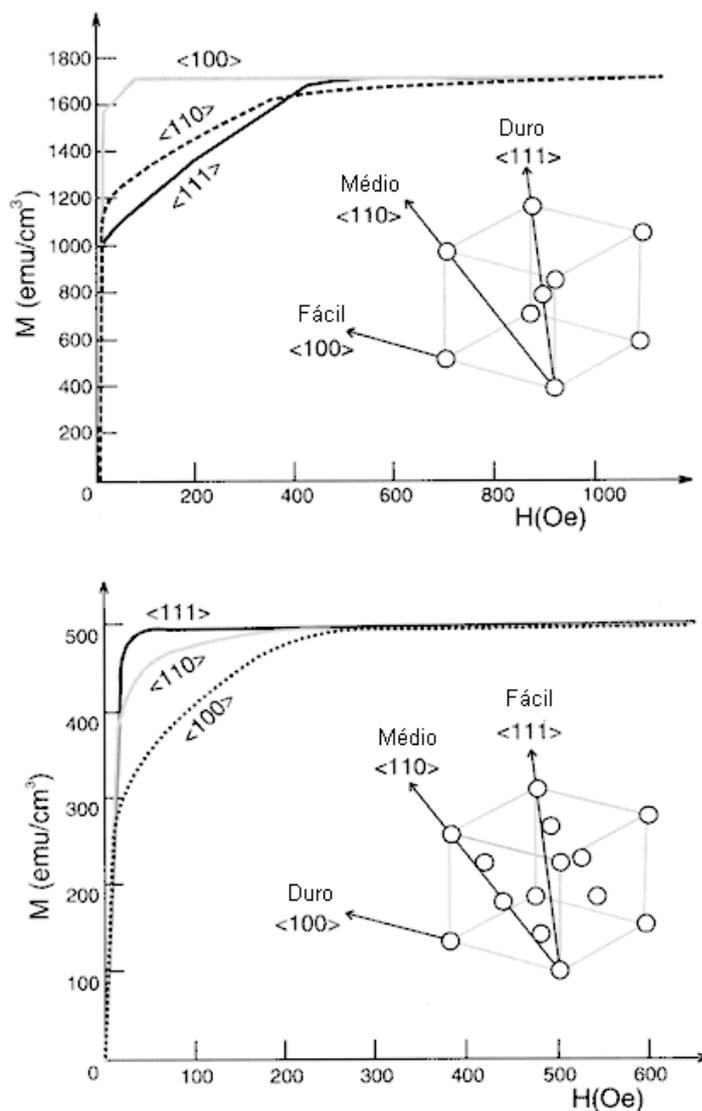


Figura 2.4: Dependência da magnetização com o campo magnético H aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas para monocristais de Fe e Ni. As direções fáceis de magnetização são (100) para o Fe e (111) para o Ni. (de [14,15,21])

A forma mais simples de anisotropia de um cristal é a uniaxial. Por exemplo, cobalto hexagonal exibe anisotropia uniaxial que faz a direção estável de magnetização interna (direção fácil) paralela ao eixo c do cristal a temperatura ambiente. À medida que a magnetização interna gira saindo do eixo c, a energia de anisotropia cresce com o aumento de ϕ , o ângulo entre o eixo c e a magnetização interna, que adquire um valor máximo em $\phi=90^\circ$ e então decresce para seu valor original em $\phi=180^\circ$. Pode-se expressar esta energia expandindo-a em uma série de potências de $\sin^2\phi$:

$$f_{an,un} = \sum_n K_n \sin^{2n}\theta \quad (2.27)$$

onde, usualmente, o primeiro termo é suficiente para expressar a energia de anisotropia real. A energia de anisotropia é também dependente do ângulo azimutal em torno do eixo c, mas sua influencia é tão pequena como o terceiro termo da expansão acima.

Para o Co, à temperatura ambiente, obtém-se $K_1 = 4,1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$

2.1.2.1.b. Anisotropia Magnetocristalina Cúbica

Para cristais cúbicos como o Fe e Ni a energia de anisotropia pode ser expressa em termos dos cossenos diretores ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) da magnetização interna com respeito às 3 arestas do cubo. Há muitas direções equivalentes nas quais a energia de anisotropia possui o mesmo valor. Devido à alta simetria do cristal cúbico a energia de anisotropia pode ser expressa de maneira simples: expande-se a energia de anisotropia em uma serie polinomial dos α_i ; os termos em potências ímpares dos α_i se anulam pois uma troca de sinal em qualquer α_i deve trazer o vetor de magnetização para uma direção equivalente à original. A expressão deve também ser invariante à troca entre dois α 's tal que os termos da forma $\alpha_2^l \alpha_2^m \alpha_2^n$ devam ter, para qualquer combinação de l, m e n , o mesmo coeficiente para qualquer troca em i, j e k . E ainda, através de relações trigonométricas convenientes, chega-se que:

$$f_{an,cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.28)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia. Para o Fe, a temperatura ambiente, $K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = \pm 5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$. E para o Ni, $K_1 = -4,5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ e $K_2 = 2,34 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$.

Quando $K_1 > 0$ o primeiro termo da expansão tem seu mínimo nas direções [100], [010] e [001] enquanto que para $K_1 < 0$ isto acontece para as direções [111], $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ e $[11\bar{1}]$, sendo assim estas as direções fáceis de magnetização. Através do ajuste adequado da uma liga $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ consegue-se diminuir bastante e mesmo zerar o K_1 resultante. Isto ocorre para composições próximas ao $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

2.1.2.2. Anisotropia Magnética de Superfície

Néel (1954) [14] verificou que a simetria reduzida na superfície de um sólido cúbico, altera a forma usual da expressão da energia de anisotropia cujos termos de baixa ordem são de ordem 4 (biquadráticos) nos cossenos diretores ($\sigma = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2)$). Na superfície, termos uniaxiais de segunda ordem e superiores devem ser incluídos. Assim, a energia de anisotropia superficial por unidade de área pode ser escrita como:

$$\sigma = K_{s1}\alpha_3^2 + K_{s2}\alpha_3^4 + K_{s3}\alpha_1^2\alpha_2^2 + \dots \quad (2.29)$$

Observe-se que no plano da superfície ainda resta a forma biquadrada de anisotropia, $K_{s3}\alpha_1^2\alpha_2^2 = K_{s3}\text{sen}^4\theta\text{sen}^2\phi\text{cos}^2\phi$ que também pode ser escrita como $K_{sp}\text{sen}^2 2\phi$ quando $\theta = \pi/2$, sendo agora suplementada por termos uniaxiais de superfície, $K_{s1}\text{cos}^2\theta + K_{s2}\text{cos}^4\theta\dots$ os quais em primeira ordem favorecem a magnetização perpendicular à superfície se $K_{s1} < 0$ ou no plano de $K_{s1} > 0$. O primeiro termo na equação acima é freqüentemente escrito como $K^s\text{sen}^2\theta$, onde $K^s > 0$ é que implica na magnetização perpendicular. O modelo de Néel não especifica completamente um mecanismo microscópico mas assume que a energia de superfície é uma função da orientação da magnetização em relação às direções de ligação.

É freqüente então a ocorrência de magnetização perpendicular em uma variedade de sistemas filmes finos como Fe/Ag(001), Ni/Cu(001) e Co/Pd, e esta pode ser explicada qualitativamente em termos da diferença entre as estruturas eletrônicas do interior de um material e da superfície. Os elétrons d no interior podem ter componentes de momento em qualquer direção, embora certas direções possam ser mais prováveis com base na topologia orbital; isto dá margem à anisotropia magnética

no interior devida à interação spin-órbita $(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S}$. Entretanto, na superfície, componentes de momento eletrônico perpendiculares à superfície podem ser significativamente reduzidas devido aos elétrons apresentarem uma probabilidade reduzida de serem encontrados fora da superfície. A velocidade no plano da superfície está associada com o momento angular perpendicular ao plano da superfície. Se a interação spin-órbita é significativa, a componente de spin z perpendicular à superfície também será aumentada e a magnetização perpendicular será favorecida.

2.1.3. O CICLO DE HISTERESE MAGNÉTICA

Ao se variar o campo magnético externo aplicado a uma amostra de um material FM, de forma cíclica entre valores suficientemente altos, negativos e positivos, seus momentos magnéticos sofrerão torques que tenderão a alinhá-los ao máximo de acordo com o sentido e magnitude do campo aplicado. Isto implicará no comportamento típico mostrado no gráfico da Fig. 2.5. Este gráfico é denominado ciclo completo de histerese. Os ciclos obtidos ao se variar o campo em intervalos menores são conhecidos como ciclos menores de histerese.

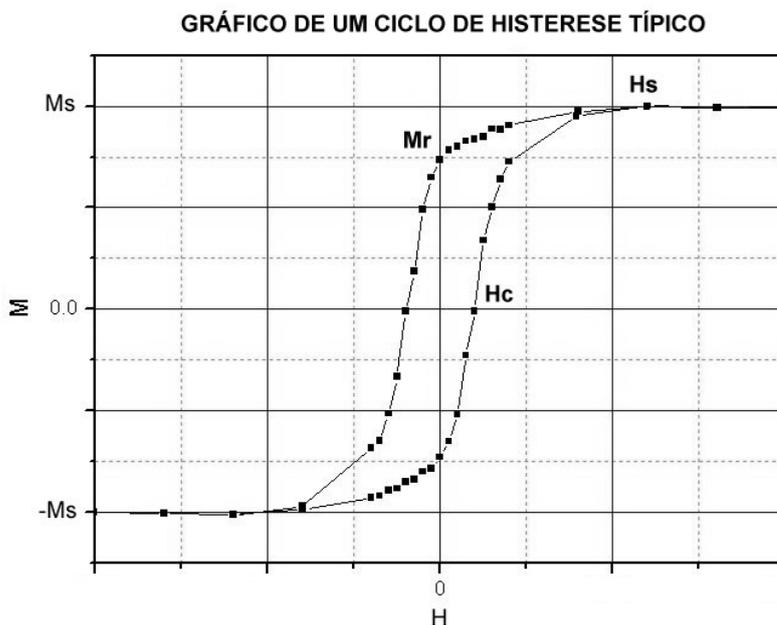


Figura 2.5.: Ciclo de histerese típico de um material FM, ressaltando seus valores característicos.

Do ciclo completo de histerese podem ser extraídos alguns valores característicos do material ou amostra:

Hs: campo de saturação. No qual os momentos magnéticos da amostra atingem seu maior grau de alinhamento possível com o sentido do campo aplicado;

Ms: magnetização de saturação. Valor máximo de magnetização atingível pela amostra, o que ocorre para H_s .

Mr: magnetização remanente. Aquela que permanece numa amostra magnética quando retirado (zerado) o campo magnético após ela ter sido levada à saturação.

Hc: campo coercitivo (ou coercividade). Valor de campo necessário para zerar/inverter a magnetização total de uma amostra.

Cabe ressaltar que os valores acima são resultantes dos comportamentos de todos os seus momentos magnéticos elementares, projetados na direção do campo. Nos Capítulos 3 e 4 podem ser vistas simulações micromagnéticas de conformações magnéticas 2D, onde podem ser representados vetores correspondentes a grupos de momentos locais nas respectivas amostras, variando em função dos campos aplicados.

Em muitos casos é comum se trabalhar com os valores de magnetização normalizados, tomando como base M_s , ou seja, o eixo vertical exibindo valores de M/M_s .

Pode-se extrair também informações sobre a anisotropia de uma amostra (ou material) utilizando ciclos de histerese. Quando se observam variações nas características dos ciclos de histerese de uma mesma amostra, obtidos em direções diferentes de aplicação do campo magnético, constata-se então a existência de anisotropias globais. Variando a direção do campo em $[0, \pi)$, e levantando os ciclos completos de histerese correspondentes, aquele que possuir maior H_s é denominado “eixo duro” da amostra, já que requer um campo maior para alinhar o máximo de momentos magnéticos em tal direção. Já a direção de menor H_s é seu “eixo fácil”. Em amostras de materiais não estruturados ou engenheirados, geralmente, no eixo duro também se verifica o menor valor para M_r , podendo mesmo ser nulo. O oposto ocorre para seu eixo fácil, onde M_r/M_s pode chegar a 1 (100%).

2.2. MICROSCOPIAS DE VARREDURA DE FORÇA

Entre as várias modalidades dos chamados microscópios de varredura de força ou SFM's (scanning force microscopes) a técnica fundamental que deu origem a todas as outras é a microscopia de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy), baseada em uma ponta montada em uma haste (cantilever) de dimensões micrométricas. À medida que a ponta esquadrinha, varre ou escaneia (anglicismo advindo da palavra “scan”), a superfície a ser investigada, as forças presentes, interatômicas, magnéticas

elétricas etc. entre a ponta e a amostra atraem ou repelem da ponta, causando em consequência a deflexão da haste [25].

Um feixe de laser é transmitido à haste e refletido pela mesma, medindo a posição desta, conforme esquema da Fig. 2.6. O feixe refletido é captado com um detector sensível à posição, geralmente um detector de 4 quadrantes (quadrisseccional) baseado em fotodiodos. A saída do feixe de laser é direcionada a um computador para processar os dados que gerarão a imagem topográfica da superfície, podendo se atingir uma resolução atômica, principalmente quando se trabalha em alto vácuo e baixas temperaturas.

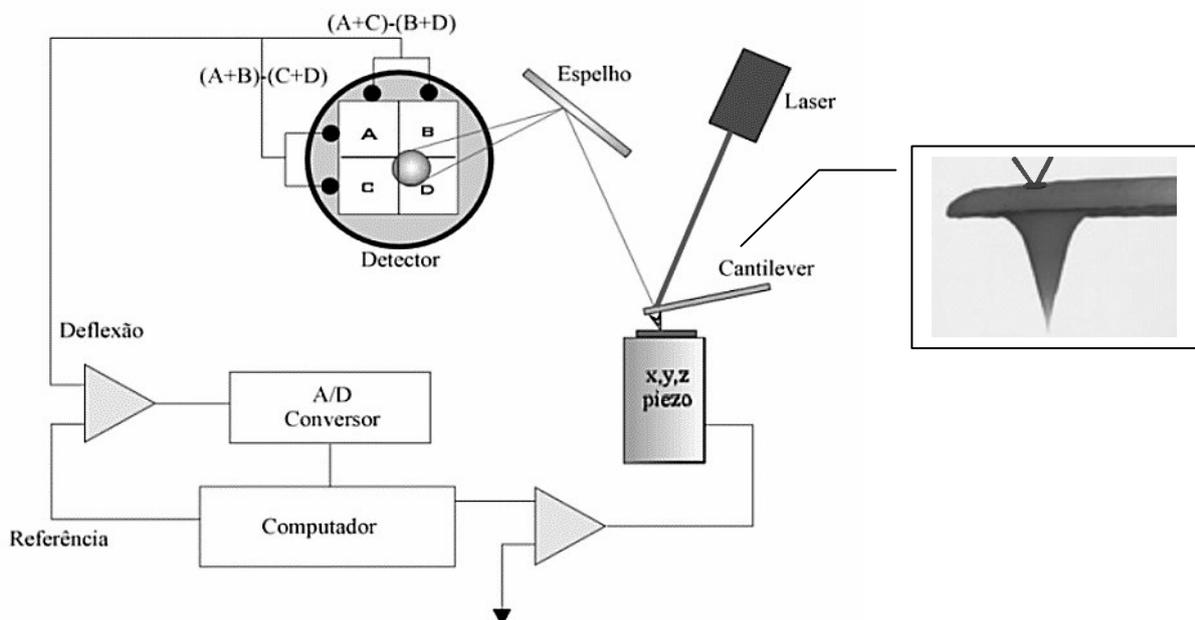


Figura 2.6: Esquema básico de funcionamento de um Microscópio de Varredura de Força. A detecção do movimento da ponta ao varrer a amostra é feita através de um LASER e um detector

Detectores quadrisseccionais propiciam não só medidas longitudinais mas também da torção da haste, utilizada basicamente nas chamadas medidas de força lateral.

A haste pode ser defletida não apenas pelas forças de contato devidas à interação ponta-superfície presentes em cada caso: van der Waals, magnéticas, elétricas etc.

A haste também pode vibrar durante a varredura. Esta vibração pode ocorrer tanto em contato direto da ponta com a superfície da amostra, quanto sem tocar a superfície logo abaixo (não-contato) ou ainda com contato intermitente (semicontato ou “tapping”).

A varredura pode ainda ser dos tipos simples ou múltiplo, onde a ponta passa várias vezes pela mesma região, adquirindo, em cada próxima passagem, alguma informação adicional relativa à amostra sob investigação.

Todas estas possibilidades geram muitas técnicas e modos de operação para um SFM. A seguir serão detalhados os modos de contato DC, não-contato e técnicas de passagens múltiplas, associada à técnica de MFM (Microscopia de Força Magnética), usada neste trabalho.

2.2.1. AFM - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

2.2.1.1. AFM-Contato

Em condições experimentais ideais (por exemplo em ultra-alto vácuo - UHV) quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, forças de van der Waals começam a atuar sobre a mesma (Fig. 2.7). Seu alcance é suficientemente longo para serem sentidas a várias dezenas de angstroms. Então nesta distância, forças atrativas começam a agir.

Em condições ambientais, um pouco de umidade está sempre presente no ar e uma camada de água é adsorvida na superfície da amostra e também na superfície da ponta. Quando a haste se aproxima da superfície da amostra, forças capilares começam a surgir, as quais tendem a “prender” a ponta em contato com a superfície e aumentam a força atrativa de interação.

Interações eletrostáticas entre a ponta e a amostra também pode aparecer bastante freqüentemente. Estas podem ser tanto de atração ou repulsão. Forças de atração de van der Waals, capilares, eletrostáticas ou de repulsão a partir do ponto onde a ponta toca a amostra e forças elásticas que agem na ponta advindas da deformação da haste compensam umas as outras, quando em equilíbrio.

Em modo de operação de contato, a deflexão da haste durante a varredura reflete a força repulsiva e é usada para formar a imagem do perfil de superfície de amostra.

Há dois submodos de operação no AFM contato: altura constante e força (deflexão) constante. No primeiro, a varredura é efetuada a um valor fixo da coordenada vertical, z , e à medida que a ponta passa por depressões ou elevações, é registrada a deflexão da haste, formando a imagem. No segundo, detecta-se qualquer tendência de variação da deflexão da haste. Então um sistema de controle por realimentação simplesmente atua afastando ou aproximando a amostra (ou o conjunto

haste-ponta em alguns equipamentos), de forma a manter sempre a deflexão da haste constante o que equivale a manter a força constante.

Simultaneamente com a aquisição de topografia pode-se formar a imagem de outras características da amostra investigada. P.ex., se o conjunto haste+ponta for condutivo pode-se formar um mapeamento de resistência da amostra. Se a varredura for executada em direção transversal ao eixo principal da haste a força de atrito causará a torção da haste. Medindo esta torção usando o detector quadrisseccional pode-se tomar ao mesmo tempo a imagem de topografia e de força de atrito distribuídas ao longo da superfície da amostra.

2.2.1.2. AFM-NC: Não-Contato

O AFM de não-contato (AFM-NC), oferece muitas vantagens em relação a outras técnicas como o AFM-contato e o STM. A ausência de forças repulsivas no AFM-NC, mas presentes no AFM-contato, permite seu uso na formação de imagens de amostras mais sensíveis e macias.

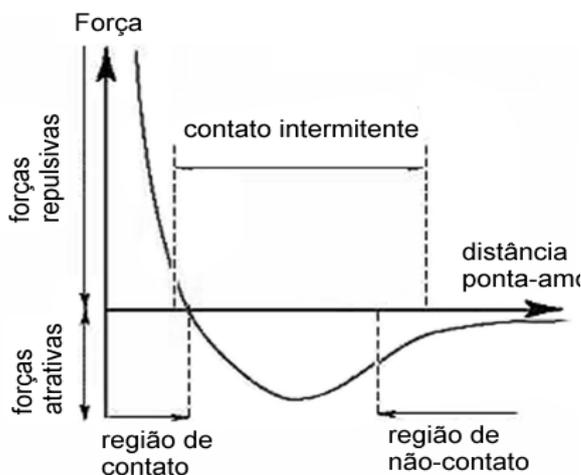


Figura 2.7.: Regimes de força envolvidos na Microscopia de Força Atômica

O AFM-NC pode trabalhar, principalmente, pelos princípios da detecção de modulação de amplitude ou da detecção de contraste de fase. Para o primeiro caso, o esquema de detecção correspondente explora a variação na amplitude, A , de oscilação da haste devida à interação de proximidade entre ponta e amostra. Em uma abordagem inicial, o funcionamento do AFM-NC pode ser entendido em termos de um modelo de gradiente de força. De acordo com este modelo, no limite de pequenas amplitudes, uma haste oscilante que se aproxima de uma superfície de uma amostra sofre uma variação, df , em sua frequência natural, f_0 , para um valor novo dado por,

$$f_{ef} = f_0 \left(1 - F'(z)/k_0\right)^{1/2} \quad (2.30)$$

onde f_{ef} é a nova frequência de ressonância, efetiva, da haste de coeficiente de elasticidade nominal k_0 na presença de um gradiente de força $F'(z)$ devido à amostra, A quantidade z representa uma separação ponta-amostra efetiva .

Se a haste é inicialmente forçada a vibrar a $f_{set} > f_0$, então o deslocamento no espectro de ressonância da haste para frequências mais baixas causará uma diminuição na amplitude de oscilação a f_{set} se a ponta se aproxima da amostra.

Esta variação em A é usada como entrada para o controle de realimentação do AFM-NC. Para obter uma imagem de AFM-NC o usuário inicialmente pode escolher um valor A_{set} como set-point tal aquele $A_{set} < A(f_{set})$, quando o haste está longe da amostra. O controle de realimentação do AFM-NC move então a haste mais próxima da amostra até que sua amplitude de oscilação instantânea, A , passe para A_{set} , na frequência definido pelo usuário, f_{set} . Após este momento a amostra pode ser varrida no plano x-y com controle de realimentação mantendo $A = A_{set} =$ constante para obter uma imagem de AFM-NC. O controle de realimentação do AFM-NC traz a haste mais próxima (em média) da amostra se A_{set} decresce em algum ponto, e move a haste mais longe da amostra (em média) se A_{set} aumenta.

O modo de não-contato tem a vantagem de que a ponta nunca estabelece contato com a amostra e então não pode perturbar ou destruir a amostra, nem a ponta... Isto é particularmente importante em aplicações biológicas ou quando se utiliza pontas com recobrimentos moles sobre amostras mais duras.

Se a superfície de amostra não é homogênea observam-se ainda diferenças de fase entre o sinal de excitação e o sinal de oscilação da ponta ao se varrer a superfície da amostra. A distribuição das diferenças de fase conforme se procede à varredura da superfície da amostra reflete a variação de características materiais da amostra. Tal modo de operação onde se registram as trocas de fase se denomina modo de contraste de fase e possui bastante utilidade na investigação de materiais.

O modo de contraste de fase fornece valiosa informação para uma gama extensiva de aplicações, em alguns casos exibindo um contraste onde nada parecia mostrar alteração nas propriedades da superfície. Este modo, entre outros, é usado para objetos biológicos, espécimes com propriedades magnéticas e elétricas e para muitas outras amostras (ver MFM-contraste de fase).

2.2.2. MFM – MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA

A técnica de MFM (magnetic force microscopy) é uma variante magnética do microscópio de varredura de força (atômica, elétrica, piezo-resposta etc.). Ele registra forças magnetostáticas ou gradientes de força entre uma amostra e uma ponta ferromagnética. Esta técnica tem grande aplicação na observação da conformação magnética de padrões micrométricos e submicrométricos em superfícies magnéticas, atingindo facilmente resoluções algumas dezenas de nanômetros, aplicável por exemplo, para imagens de bits em meios de gravação magnética, imagens de alta resolução de estruturas tipo vórtex, estruturas de domínio em materiais duros e macios. As duas principais vantagens da técnica, que contribuem para o seu sucesso, são sua potencial insensibilidade ao relevo e recobrimentos superficiais não-magnéticos e sua boa resolução. Em [26] encontra-se extensa lista de referências.

Nas técnicas de microscopia de força, esta é medida pela deflexão de uma haste flexível, denominada corriqueiramente cantilever, a qual possui em sua extremidade uma ponta de prova. Um método eficaz de detecção da deflexão é através de um laser e um sensor de 4 quadrantes (Fig. 2.6).

O sinal de controle assim obtido, permite operar o microscópio em diferentes modos. Um deles é o de força constante (deflexão constante do cantilever) e outro é excitar o cantilever a uma frequência constante próxima à de sua ressonância, detectando alterações de amplitude ou fase (ou mesmo de frequência) quando a ponta varre a amostra. Este último é comumente conhecido como técnica de não-contato. Como um gradiente de força magnética corresponde a uma contribuição adicional à constante de mola do cantilever, perfis de gradiente constante de força podem ser registrados assim.

Um método bastante eficaz desenvolvido pela Digital InstrumentsTM, para seu equipamento Nanoscope, envolve uma dupla varredura sobre cada linha da amostra, onde na primeira é registrada a topografia e na segunda, é detectado um perfil de forças a uma altura acima da região topográfica. Em seguida é feita a subtração da componente topográfica obtida na primeira varredura, restando apenas a componente magnética. Este método pode ser usado para outras forças de longo alcance, como as eletrostáticas.

Usualmente, o MFM não mede a energia de interação mas a força derivada de tal interação ou ainda o gradiente desta força.

Se a função de prova aplicada (potencial da ponta ou alguma de suas derivadas) for bem localizada, a imagem de MFM resultante será simplesmente uma convolução do padrão de cargas magnéticas com a função em questão. Em outras palavras, o MFM é uma microscopia de cargas com resolução lateral dada pela

metade da largura lateral da função de prova potencial aplicada, no caso de interações fracas [27].

Quando apenas as cargas superficiais do tipo $\sigma = J_z$ são importantes, como na magnetização polar que ocorre em mídia de armazenamento perpendicular, o MFM mapeará a componente de magnetização polar, de modo que, em meios de gravação perpendicular, os domínios aparecerão ou totalmente claros ou totalmente escuros, dependendo de sua polaridade.

Em meios de gravação longitudinal, porém, as cargas se concentram nas transições de bits, que são visíveis na forma de linhas claras ou escuras. A situação fica menos óbvia para magnetização planar de fluxo fechado, típica p.ex. de materiais macios, pois aí as cargas magnéticas são mais escassas, menos pronunciadas e menos diretamente conectadas com o campo de magnetização. Para compensar este fator que causa imprecisões na imagem, deve-se utilizar pontas com a maior precisão possível (menor raio de ápex), principalmente quando se quer observar regiões abaixo de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

2.2.2.1. MFM AC

No modo de operação MFM-AC (“alternate current”), a ponta é mantida em oscilação, através de um sistema vibrante excitado por uma corrente alternada, como no AFM-NC. Durante a segunda passagem as oscilações na frequência de ressonância da haste são usadas para detectar informações sobre a força magnética, podendo se escolher a altura em que esta varredura é efetuada. No MFM-AC se detecta o gradiente da força, que na aproximação de dipolo pontual é escrito na forma da equação 2.31a:

$$F' = \mathbf{n} \cdot \nabla (\mathbf{n} \cdot \mathbf{F}) \quad (2.31a)$$

$$F' = m_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + m_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + m_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \quad (2.31b)$$

sendo \mathbf{n} o vetor unitário normal ao plano da haste. Se a haste é colocada paralela à superfície de amostra (\mathbf{n} é dirigido ao longo de eixo z) então chega-se à equação 2.31b.

Observa-se que o sinal de MFM-AC é proporcional à segunda derivada de H externo. A integração das Eqs. (2.31a) e (2.31b) sobre todo o volume magnético

da ponta provê um resultado mais exato pois se levam em conta o tamanho e o formato da ponta magnética (pirâmide, cone, parabolóide etc.). A derivada completa da força no caso de $n//z$ é determinada por

$$F' = \int_V \vec{m}(\vec{r}') \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial z^2} (\vec{r} + \vec{r}') dV' \quad (2.32)$$

onde V é o volume do recobrimento magnético da ponta, visto na Fig. 2.8. A suposição principal é a independência do momento magnético da ponta em relação aos campos magnéticos externos da amostra magnética observada.

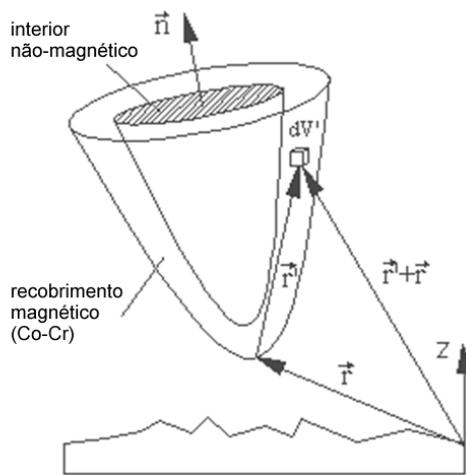


Figura 2.8 : Representação típica de uma ponta de MFM, posicionada sobre uma amostra, com as principais distâncias envolvidas.

A Fig. 2.9 a seguir ilustra o princípio de detecção de amplitude no MFM. A presença de uma derivada de força não nula conduz a uma alteração na constante de força da haste : $k_0 = k - F'$ sendo k a constante de força inicial da haste.

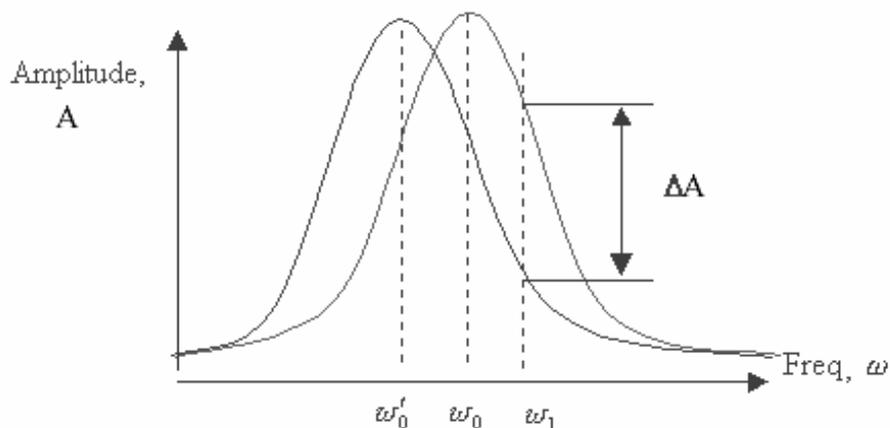


Figura 2.9.: Variação na amplitude de oscilação de uma ponta vibrando inicialmente na ressonância, ao sofrer influência de forças externas, provenientes no caso da superfície da amostra.

Assim a frequência de ressonância da haste para $F' \ll k$ é dada por:

$$\omega'_0 = \omega_0 \left(1 - \frac{F'}{2k} \right) \quad (2.33)$$

onde $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ quando se considera a haste como uma mola sem massa com massa m na ponta. A dependência de pequenas amplitudes A com a frequência ω'_0 para um oscilador harmônico amortecido pode ser escrita como:

$$A = \frac{A_0 (\omega'_0 / \omega_1)}{\sqrt{1 + Q^2 (\omega'_0 / \omega_1 - \omega_1 / \omega'_0)^2}} \quad (2.34)$$

sendo A_0 a amplitude de oscilação da haste na frequência de ressonância ω'_0 ; ω_1 a frequência de excitação da haste e Q o fator de qualidade da ressonância. O deslocamento na amplitude na condição de maior sensibilidade é:

$$\Delta A = \left(\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \right) F' \quad (2.35)$$

Esta expressão mostra explicitamente a proporcionalidade da variação de amplitude com a derivada da força magnética. Na realidade é observado não apenas o deslocamento no pico de ressonância, mas também a forma do pico pode ser alterada devido a processos de dissipação (por exemplo, devido à reversão de magnetização). Isto também conduz a uma alteração de amplitude.

No modo de operação de contraste de fase, o deslocamento de fase de vibração da ponta magnética detectado na haste quando a ponta atravessa variações no campo externo da amostra magnética é dado por:

$$\Delta\phi = \frac{Q}{k} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{mQ}{k} \cdot \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \quad (2.36)$$

onde m é o momento magnético da ponta, Q o fator de qualidade da oscilação ressonante da haste, k sua constante de mola, F a força agindo na ponta e H_z a componente z do campo magnético da amostra.

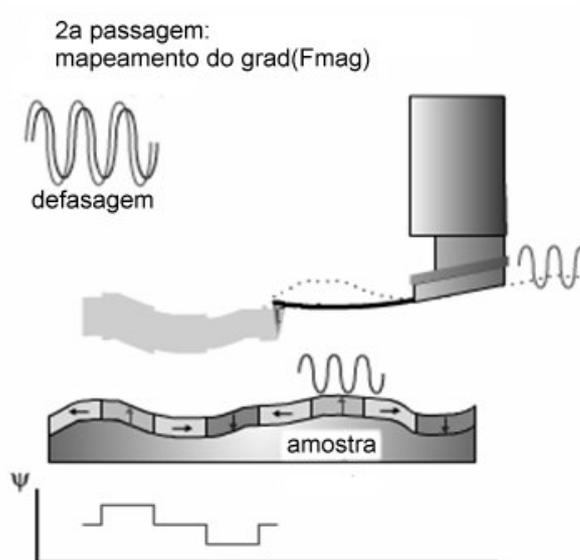


Figura 2.10.: Esquema de detecção da defasagem efetuada na 2a passagem de uma varredura de força magnética (MFM). Nesta passagem é mapeado o gradiente da força magnética que age sobre a ponta.

2.3. CONCEITOS BÁSICOS DA ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

Entende-se por eletrodeposição, o processo de formação de depósito associado a uma reação eletroquímica. Neste caso, juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo-eletrólito, ocorrem reações químicas cujos produtos são sólidos. Reações eletroquímicas podem ser reações redutoras (Ex.: $M^{+n} + ne^- \rightarrow M^{(0)}$) ou reações oxidantes (Ex.: $M^{(0)} \rightarrow M^{+n} + ne^-$). Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito, p.ex a deposição catódica de metais, e durante as reações oxidantes ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo, p.ex. a dissolução anódica de metais que ocorre nos processos de eletropolimento ou a formação de óxidos metálicos por anodização.

No âmbito da micro e nanofabricação, o uso da eletrodeposição oferece vantagens especiais em relação às tecnologias de fase de vapor, conforme mencionado no Cap. 1, competindo com as mesmas e encontrando uso crescente nas indústrias eletrônica e de micro sistemas. Isto inclui a fabricação de componentes microeletrônicos avançados, inclusive chips baseados em cobre, interconexões, filmes finos em cabeçotes magnéticos e os sistemas micro/nanoeleto-mecânicos (M/NEMS). Estas aplicações avançadas se tornaram possíveis devido a dois avanços principais. Por um lado a melhoria dos processos de litografia tornou possível reduzir o tamanho dos dispositivos a níveis submicrométricos e alcançar relações de aspecto mais altas.

Por outro, tem-se a maior compreensão teórica dos princípios associados aos processos eletroquímicos de micro/nanofabricação, incluindo distribuição de correntes, transporte de massa, cinética de eletrodos e processos e fenômenos de nucleação e crescimento. Ao mesmo tempo a Ciência e a Engenharia de Materiais têm provido ferramentas teóricas e experimentais que permitem relacionar as propriedades de materiais produzidos eletroquimicamente com suas respectivas estruturas. Todos estes desenvolvimentos têm permitido a utilização industrial de tais processos de fabricação em maior escala e grau de automação, inicialmente em escala micrométrica e submicrométrica, evoluindo a passos largos, em futuro próximo para as dimensões nanométricas, tomando como referência as dimensões laterais das estruturas. As tecnologias de micro/nanofabricação eletroquímica proporcionam maior eficiência tanto em custo quanto na obtenção de altas precisões.

2.3.1. TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO

Existem várias técnicas de eletrodeposição e, dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito uma técnica específica pode ser a mais recomendada. Para a deposição de metais as principais técnicas de eletrodeposição são a galvanostática, a potenciostática, eletrodeposição espontânea (electroless) e deposição pulsada. No método galvanostático, aplica-se uma corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, medindo-se o valor de tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em função do tempo (cronopotenciometria). No método potenciostático, a tensão aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é constante, obtendo-se como resultado um sinal de corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, em função do tempo (cronogalvanometria). A eletrodeposição espontânea ocorre, como sugere sua denominação, através de uma reação eletroquímica que não requer que se apliquem tensões ou correntes à célula eletroquímica. Na deposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Para todas estas técnicas, o tempo de deposição é um fator que controla a espessura do depósito.

Optou-se, neste trabalho, pelo método de deposição galvanostática, cujos parâmetros para a deposição da liga ferromagnética utilizada, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, foram suficientemente estudados em [28]. Estes incluem a densidade de corrente, taxa de deposição, composição etc. . Aquele trabalho ainda mostrou a eficácia da solução eletrolítica utilizada na deposição de estruturas de dimensões reduzidas, sobre diferentes superfícies nanoestruturadas.

2.3.2. ADSORÇÃO

O fenômeno de fixação de átomos, moléculas ou íons sobre um substrato é denominada adsorção e o ítem adsorvido recebe o nome de adátomo, admolécula ou adíon, respectivamente. Existem dois tipos básicos de adsorção: a física ou fisissorção e a química ou quimissorção. Nesta última, as forças de atração químicas de adsorção, geralmente ligações covalentes, agem entre a superfície e o material adsorvido (adsorbato). Assim, há uma combinação química entre o substrato e o adsorbato onde elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através deste processo. Já na fisissorção, as forças físicas de adsorção, van der Waals ou eletrostáticas, é que atuam, não havendo transferência/compartilhamento de elétrons.

A energia de adsorção para espécies adsorvidas por quimissorção é maior que para aquelas por fisissorção. Valores típicos para quimissorção são da ordem de 20 a 100 kcal/mol e para fisissorção, em torno de 5 kcal/mol [29].

2.3.3. MODOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

Os modos de crescimento iniciais de um filme depositado sobre um substrato, em particular os filmes finos e ultrafinos, podem ser classificados em três tipos:

Modo Volmer-Weber: que se caracteriza por um crescimento de ilhas tridimensionais isoladas sobre o substrato. A forma destas ilhas pode variar bastante. Esse modo se produz geralmente quando existe uma energia de ligação muito forte entre os átomos adsorvidos e uma grande mobilidade dos mesmos sobre a superfície do substrato. Em geral, este modo de crescimento não depende das condições externas como a temperatura, mas somente na natureza da relação entre o átomo adsorvido e o substrato. As ilhas individuais crescem até sua coalescência (encostarem e se unirem).

Modo Frank-van der Merwe: no qual os átomo adsorvidos cobrem toda a superfície do substrato com camadas inteiras e consecutivas. A estrutura das camadas sucessivas podem ser diferentes uma da outra.

Modo Stranski-Krastanov: que é um modo de crescimento intermediário entre os de Volmer-Weber e Frank-van der Merwe. O crescimento ocorre inicialmente camada por camada ("layer-by-layer"), correspondendo ao crescimento do modo Frank-van der Merwe. O número de camadas formadas neste modo varia de acordo com o par substrato - átomo adsorvido. As ilhas tridimensionais aparecem em seguida e o crescimento ocorre no modo Volmer-Weber.

A Figura 2.11 apresenta um esquema dos modos de crescimento apresentados.

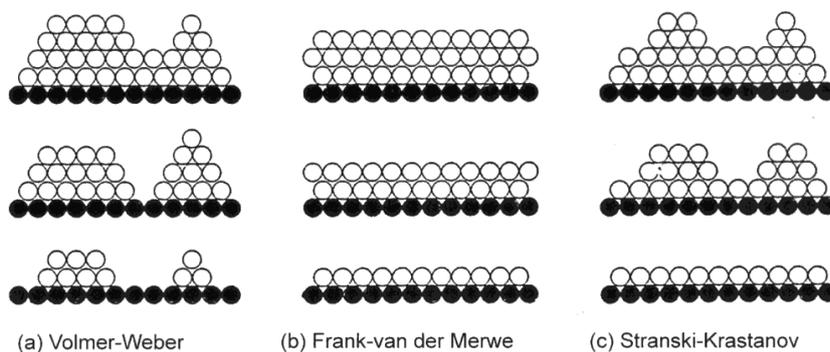


Figura 2.11: Modos de crescimento de filmes finos (de [29,30])

2.3.4. PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ELETRODEPOSIÇÃO

Normalmente, em um processo de eletrodeposição, o material não é depositado sobre o substrato como camadas monoatômicas contínuas (modo Frank-van der Merwe).

A Fig. 2.12. ilustra em maiores detalhes os processos envolvidos na eletrodeposição de metais, desde seu estado ionizado, no interior (“bulk”) da solução até sua adsorção ao substrato. Os círculos pretos representam os ânions, enquanto os círculos brancos representam os íons metálicos. Os círculos cinza claros correspondem ao substrato metálico e os cinza escuros às moléculas de água (solvente).

Diferentemente do crescimento em sistemas que utilizam alto vácuo, no processo de eletrodeposição as espécies metálicas que chegam na superfície são íons cercados ou por uma camada de moléculas de água, chamada camada de solvatação, ou de íons, sendo chamada camada de complexação, ambos os casos correspondendo aos círculos cinza escuros na Fig. 2.12. A camada de complexação é mais fortemente ligada do que a camada de solvatação. A eletrodeposição implica na perda dessa camada circundante e na captura de um ou vários elétrons do substrato (processo 1 na Fig. 2.12).

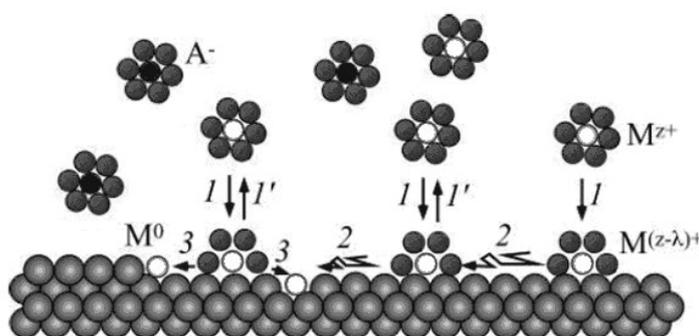


Figura 2.12: Processos envolvidos na eletrodeposição. (de [31])

Quando o íon metálico é adsorvido na superfície do eletrodo, ele é totalmente ou parcialmente neutralizado. O íon metálico torna-se inicialmente um adátomo fracamente fisissorvido, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Este adátomo pode se deslocar por sobre a superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma. Tal irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento do depósito. Os adátomos em movimento podem ainda se fixar em sítios específicos na superfície do substrato que possuam menor resistividade e/ou maior concentração de cargas elétricas. Esta última situação foi explorada neste trabalho e motivou a nanoestruturação utilizada para produzir o segundo tipo de catodo fabricado, sendo descrito no Cap. 4 . Para que o adátomo passe para o estado metálico há um dispêndio de energia.

Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato (composto de material diferente), a energia gasta para formar este núcleo de crescimento (Energia de Nucleação) é maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal. O crescimento dos diversos núcleos dão origem à formação de grãos. A morfologia final do filme metálico eletrodepositado por processo de crescimento tridimensional é portanto granular. Em resumo, nos instantes iniciais da eletrodeposição ocorre a formação e o crescimento dos núcleos (nucleação) e a área eletroativa aumenta rapidamente. Conforme as bordas dos grãos se encontram (coalescência), a área eletroativa diminui. A partir deste ponto, a taxa de reação (deposição) poderá ficar mais sujeita à influência do transporte de massa (difusão dos íons do seio da solução para a superfície do eletrodo).

O fenômeno da nucleação pode ocorrer de dois modos distintos: nucleação progressiva e nucleação instantânea. Na nucleação progressiva os núcleos de crescimento do depósito vão surgindo sucessivamente durante a deposição. Já na nucleação instantânea, todos os núcleos de crescimento do depósito são formados simultaneamente ao se polarizar a célula eletroquímica.

Vários núcleos podem se formar e crescer na superfície. A nucleação normalmente segue uma lei de primeira ordem [31], dada pela Eq. 2.37:

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (2.37)$$

onde N_0 é o número de sítios em nucleação e A é uma constante de nucleação. Existem dois casos limites da relação acima: nucleação instantânea para $At \gg 1$ e nucleação progressiva, se $At \ll 1$.

Aqui assume-se a mesma energia de nucleação para todos os sítios. Na realidade, a energia é menor onde há interrupção na estrutura devido a fronteira de grãos, discordâncias, etc. Na fase de crescimento, o núcleo pode crescer paralelo ou perpendicular a superfície. Se a probabilidade de crescimento é igual em todas as direções, hemisférios são formados com área superficial de $2\pi r^2$, onde r é o raio da esfera.

2.3.5. DENSIDADE E EFICIÊNCIA DE CORRENTE

A intensidade da corrente em um processo eletroquímico é importante p.ex. para o dimensionamento dos equipamentos e avaliação da potência consumida, o que pode implicar diretamente na elevação da temperatura da solução. Entretanto, o controle do processo se faz pela corrente que flui por unidade de área no eletrodo de trabalho (catodo para eletrodeposição de metais, anodo para eletropolimento etc). Esta grandeza é a densidade de corrente, j , sendo medida no S.I. em A/m^2 , mas no laboratório é uso comum se utilizar mA/cm^2 , quando se lida com amostras pequenas.

A quantidade de carga que passa em um eletrodo quando uma ou mais reações ocorrem corresponde ao somatório do número de cargas equivalentes de cada reação. Por exemplo, durante uma deposição metálica, que nos interessa neste trabalho, podem também estar ocorrendo no catodo a redução dos íons de hidrogênio e de outros cátions presentes na solução. Assim pode-se definir a eficiência de corrente η_j da j -ésima reação que estiver simultaneamente ocorrendo como a quantidade de carga associada a tal reação (Q_j), dividida pelo total de carga que estiverem passando (Q_T), ou seja:

$$\eta_j = \frac{Q_j}{Q_T} \quad (2.38)$$

No caso de depósitos oriundos de um único cátion metálico, esta equação pode ser escrita como a Eq. 2.39. Na deposição de ligas metálicas, devem ser ponderadas as massas atômicas de cada metal.

$$\eta_j = \frac{m_j}{m_T} \quad (2.39)$$

sendo m_j a massa metálica de fato depositada e m_T a massa que seria depositada a corrente total que passou no catodo durante o tempo da deposição tivesse sido completamente usada para a deposição j de interesse.

A massa m_j deste metal depositada a partir de uma quantidade líquida de carga Q_j pode-se obter da relação:

$$m_j = \frac{A_j}{n_j F} \cdot Q_j \quad (2.40)$$

Onde A_j é a massa atômica do metal, n_j é a quantidade de elétrons envolvidos na deposição de um átomo do metal e F a constante de Faraday (= 96.485 C/mol).

2.3.6. CÁLCULO DA ESPESSURA DO DEPÓSITO

Conhecendo-se a área a e a densidade d do metal depositado galvanostaticamente, pode-se calcular sua espessura e pela simples relação:

$$e = \frac{m}{a \cdot d} \quad (2.41)$$

Aplicando o fato de $Q_T = i \cdot t$, sendo i a corrente e t o tempo de eletrodeposição, juntamente com as Eq.'s 2.38, 2.40 e 2.41, tem-se:

$$e = \frac{A \cdot \eta \cdot i \cdot t}{n \cdot F \cdot a \cdot d} \quad (2.42)$$

2.3.7. INFLUÊNCIA DE ADITIVOS

Aditivos específicos podem afetar os processos de nucleação e crescimento na superfície do catodo.

Quando os aditivos são adsorvidos, eles afetam a cinética de eletrodeposição e o mecanismo de crescimento ao alterar a concentração de sítios de nucleação crescidos em uma superfície, a concentração de adíons (íons adsorvidos) na superfície, o coeficiente de difusão, e a energia de ativação da difusão superficial de adíons na superfície. Na presença de aditivos adsorvidos o livre caminho médio para a difusão lateral de adíons diminui, o que equivale a um decréscimo no coeficiente de

difusão de adions, ou difusividade. Esta diminuição pode resultar em um acréscimo na concentração de adions no estado estacionário e assim um aumento na frequência de nucleação bidimensional de adions.

O ácido ascórbico, p.ex., é utilizado como agente antioxidante, principalmente em soluções onde está presente o íon Fe^{++} , evitando sua transformação em Fe^{+++} [32,33]

Alguns aditivos podem também influenciar a propagação de microdegraus e ilhas (“clusters”), além da formação de degraus maiores. O tipo de depósito obtido dependerá ainda do grau de recobrimento da superfície pelos aditivos.

2.3.7.1. A Sacarina como Redutor de Tensões

As tensões em filmes eletrodepositados podem ser classificadas em 2 tipos [30]: (a) as tensões geradas durante a deposição e (b) as tensões residuais que permanecem nos filmes após a deposição. A primeira pode se transformar na segunda, mas nem todas permanecerão no filme como residuais. Tais tensões podem ser de tração (tracionantes) ou de compressão (compressivas). Na prática, as residuais são mais importantes pois podem acarretar no encurvamento do conjunto filme+substrato ou em rachaduras, geralmente indesejáveis. A produção de filmes livres de tais tensões está quase sempre associada à utilização ou desenvolvimento de aditivos redutores de tensões. As tensões internas podem variar ainda com a densidade de corrente, o tipo de ânions e outros aditivos presentes no eletrólito. Ainda, mesmo sob condições idênticas de deposição, filmes de mesma espessura e do mesmo material podem apresentar diferentes valores de tensões residuais se os substratos forem diferentes.

Outra classificação, mais ligada à origem das tensões é usada em [34], onde se ressaltam dois tipos: (a) tensões originadas por diferença de temperatura, ocorrendo como consequência de altas temperaturas do substrato por ocasião da deposição ou da própria solução. A magnitude destas tensões pode ser calculada conhecendo-se os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato e pode ser minimizada otimizando-se as condições de deposição a temperaturas próximas à ambiente e (b) tensões residuais, consideradas apenas aquelas que não resultam de cargas mecânicas ou gradientes de temperatura, porém permanecem em equilíbrio interno. Vários fatores contribuiriam para tais tensões residuais, incluindo a composição do filme, natureza da superfície do substrato e do depósito, características da solução (concentração dos íons metálicos, pH, agentes complexantes, outros aditivos e ânions), temperatura, densidade de corrente, forma de onda da corrente,

agitação, a espessura do depósito e outros. Em geral, altas tensões residuais são observadas no início do processo de eletrodeposição, atingindo um valor constante no intervalo de 12,5 a 25 μm . Tal aumento está associado a possíveis desalinhamentos entre os parâmetros de rede cristalina do filme e substrato e também ao tamanho (e, possivelmente, formato 3D) de grão do substrato.

Os melhores agentes redutores de tensões conhecidos para a deposição de níquel e a maioria de suas ligas majoritárias são aditivos orgânicos contendo enxofre como as sacarinas (ácida e sódica), tiuréia, ácidos sulfônico e amino-benzeno-sulfônico, benzeno-sulfamida e outros [34]. Tais aditivos se decompõem na superfície do substrato e os subprodutos são parcialmente incorporados ao depósito (p.ex. S, C). No trabalho aqui desenvolvido é utilizada a sacarina comum, ou ácida, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$, cuja fórmula estrutural vê-se na Fig. 2.13, que é uma sulfimida (benzossulfimida). O(s) ânion(s) presente(s) na solução de eletrodeposição pode(m) ainda alterar o estado de tensões do depósito. A Fig. 2.14. [34] exibe o efeito da concentração de sacarina sobre a tensão residual total de filmes de Ni, $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$ e $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{20}$. Observa-se aí um fenômeno interessante onde ocorre a inversão de sinal na tensão residual, que passa de tracionante (+80 MPa) para compressiva (-80 MPa), com o aumento na concentração de sacarina entre 0 e 5 mM na formação de eletrodépósitos de níquel.

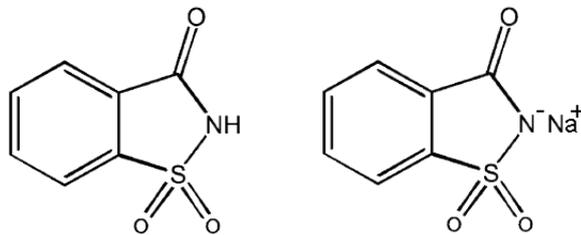


Figura 2.13: Fórmulas estruturais da (a) sacarina ácida, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$, e (b) sacarina sódica, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S}$.

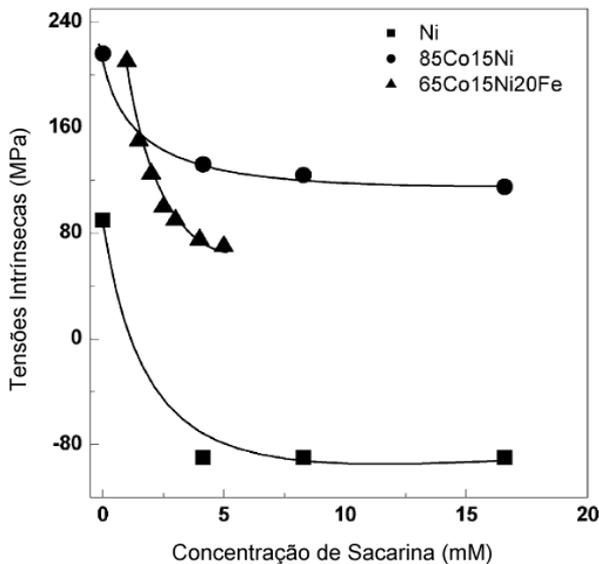


Figura 2.14: Variação da tensão residual vs. concentração de sacarina, em filmes finos ferromagnéticos eletrodepositados (de [34]).

2.3.8. ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE Ni₈₀Fe₂₀

A liga de composição ~ Ni₈₀Fe₂₀, conhecida como PermalloyTM, já é utilizada e seu uso potencial continua sendo bastante pesquisado em várias aplicações ligadas à nanotecnologia e ao nanomagnetismo [1-8]. Vários trabalhos estudaram os efeitos da nanoestruturação sobre as propriedades magnéticas de filmes finos de permalloy e suas características morfológicas, como sua cristalinidade, também podem ser alteradas, em particular quando o mesmo é depositado eletroquimicamente [5]. Além disso, como mencionado no capítulo 1, os intervalos de variação que podem sofrer suas características magnéticas e morfológicas ao ser nanoestruturado é suficientemente grande para que a constatação da ocorrência de tais modificações pudesse ser observada com os equipamentos disponíveis, i.e., SQUID e AFM/MFM. Tais fatores determinaram a escolha do permalloy, neste trabalho, como material ferromagnético de referência para validar os processos de nanofabricação e nanoengenharia aqui apresentados. A técnica de eletrodeposição, como já explicado anteriormente, ainda traz vantagens tanto em custo-benefício, quanto na praticidade de realização e controle das propriedades, seja alterando as condições de deposição seja utilizando aditivos adequados na solução de deposição utilizada.

2.3.8.1. Solução para Eletrodeposição de Ni_xFe_{1-x}

Para a deposição de Ni₈₀Fe₂₀ utilizamos como base a solução utilizada por QUEMPER et al. [28], que estudaram e descreveram em detalhes os parâmetros que influenciam a eletrodeposição galvanostática de ligas Ni_xFe_{1-x} sobre substratos de cobre e, mais ainda, sua adequação para a deposição de estruturas em escalas micrométrica e menores, através de máscaras nanoestruturadas. Em seu trabalho, eles já mediram as características que precisam ser utilizadas aqui, como a composição atômica do depósito (% Fe) e a taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$), todas em função da densidade de corrente j (mA/cm^2), o que se encontra transcrito na Fig. 2.15.

As principais alterações aqui introduzidas foram a adição de ácido ascórbico, em pequena quantidade, visando retardar a oxidação do íon metálico Fe⁺⁺ [32, 33], e a retirada da sacarina no caso dos substratos nanorriscados, objetivando não bloquear o aparecimento de possíveis tensões advindas de efeitos eletrostáticos associadas à morfologia de tal nanoestruturação, conforme posteriormente confirmado no capítulo 4. Tais alterações, não chegam a modificar significativamente (<1%) o comportamento da solução quanto às taxas de deposição, composição do depósito ou mesmo seu pH (~2,9).

A solução usada então é composta por um sal de Fe^{++} (sulfato), sais de Ni^{++} (sulfato e cloreto), um eletrólito de base, o ácido bórico, e os aditivos mencionados, com suas funções específicas. O ácido bórico foi escolhido pois, além de não agredir a superfície de cobre como aconteceria com o emprego de p.ex o ácido sulfúrico, é ainda mencionado como um agente de melhoria no brilho e homogeneidade do depósito [28], além de ser conhecido como um melhorador de adesão, pelo menos, em eletrodépósitos de níquel [48]. Na Tabela 2.2 encontra-se a composição da solução empregada, quando completa com todos os aditivos. O ataque químico que poderia ser causado pelo ácido sulfúrico na solução tem que ser evitado já que poderia modificar substancialmente os substratos utilizados, principalmente devido às dimensões das nanoestruturas dos substratos em questão (40nm a , para a nanorede e 80-120nm) para os nanoriscos).

É conveniente comentar que a ordem em que os reagentes se encontram listados, não é casual, sendo a mesma com que eles foram acrescentados ao meio solvente, que é H_2O milli-Q (resistividade=18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Tabela 2.2.: Solução para eletrodeposição de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$. Os reagentes encontram-se na ordem em que foram adicionados à solução.

Componente	Concentração (M)	Concentração (g/L)*
Ac. L-ascórbico	0.0057	1,00
FeSO_4	0.03	8,34
NiSO_4	0,7	184,00
NiCl_2	0,02	4,75
Sacarina Ácida	0,016	2,93
H_3BO_3	0.4	24,73

(*) estes valores devem ser corrigidos de acordo com a pureza de cada reagente e estão calculados considerando a mesma = 100%

Tal sequência foi adotada após se haver observado o fato indesejável ocorrido na primeira tentativa: preparamos um béquer com 500 mL de H_2O milli-Q, sobre o agitador magnético, e colocamos primeiramente a quantidade calculada de ácido bórico (H_3BO_3) e em seguida o FeSO_4 , o qual se apresenta como um pó cristalino de coloração verde clara, característica do íon Fe^{++} . Entretanto, à medida que o sal se dissolvia na solução incolor de ácido bórico, a coloração do meio ia se tornando amarelada, o que caracteriza a presença do íon Fe^{+++} , indicando assim que estava ocorrendo a oxidação do Fe^{++} . Neste caso isto significa deterioração, já que o íon apropriado para a eletrodeposição de $\text{Fe}^{(0)}$ é o Fe^{++} . Testamos então alterar a ordem de diluição dos reagentes, colocando em primeiro lugar todo o ácido ascórbico, até sua dissolução total, seguindo a lógica que, como o mesmo tem a função de

antioxidante, poderia proporcionar um meio de “proteção” ao íon ferroso, o qual foi adicionado logo em seguida. A coloração da solução desta vez se apresentou como era de se esperar, i.e., de um leve verde-claro, se mantendo inalterada mesmo após a adição, ao final, do H_3BO_3 , sendo assim considerada aprovada para utilização.

2.3.8.2. Comportamento Galvanostático da Solução

Quemper et al. [28] levantaram a composição das ligas Ni_xFe_{1-x} obtidas e suas respectivas taxas de deposição em função da densidade de corrente aplicada ao eletrodepositá-las sobre substratos de cobre, com a solução da Tab. 2.2, sem o ácido ascórbico, e obteve os resultados transcritos na Fig. 2.15 (de [28])

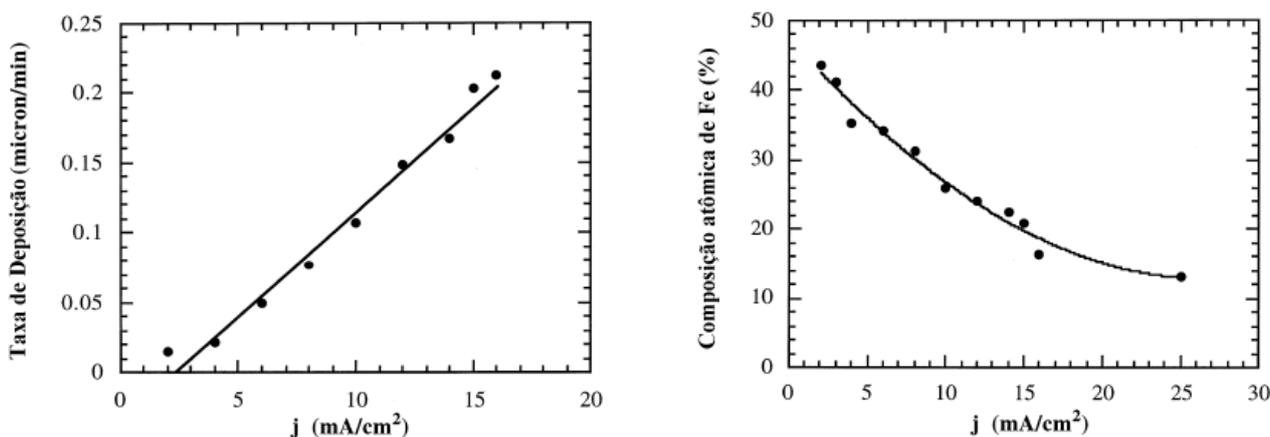


Figura 2.15: Gráficos da taxa de deposição (esq.) e da composição atômica de Fe (dir.) em função da densidade de corrente, usando a solução para deposição de Ni_xFe_{1-x} (de [28]).

Dos gráficos da Fig. 2.15 obtêm-se a densidade de corrente necessária para eletrodeposição da liga desejada, magneticamente macia (no interior de amostras estensas), ou seja $Ni_{80}Fe_{20}$, como sendo $j \approx 14,5 \text{ mA/cm}^2$ e a taxa de deposição correspondente, $tx_D \approx 0,18 \text{ } \mu\text{m/min} = 3 \text{ nm/s}$. Na escala dos tempos de deposição utilizados neste trabalho, $> 1\text{ s}$, o tempo de polarização da dupla camada, $< 10^{-3} \text{ s}$ [29], se torna desprezível e a taxa de deposição será considerada constante.

Na Fig. 2.16, vê-se o gráfico da variação do potencial com o tempo (cronopotenciograma) de uma eletrodeposição nestas condições, em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e sem agitação, sobre um filme de cobre evaporado sobre vidro (lâmina de microscópio comum) obtido neste trabalho utilizando um potenciostato Autolab™ - typeII a dois eletrodos, sendo o catodo ligado ao eletrodo de trabalho e um fio de platina no contra-eletrodo+referência curto-circuitados. Pode-se observar

claramente 2 faixas distintas onde ocorrem etapas previstas teoricamente em uma eletrodeposição típica, ou seja:

$0 < t < \sim 8s$: polarização da dupla camada + nucleação progressiva + crescimento dos grãos até a coalescência e

$t > \sim 8s$: crescimento uniforme do filme contínuo, controlado por difusão, no caso galvanostática. Na prática, esta etapa duraria até se observar um decaimento do potencial associado ao consumo total dos cátions metálicos (Ni^{++} e Fe^{++}) existentes na superfície próxima ao eletrodo (camada de difusão). O uso de agitação mecânica pode aumentar um pouco o tempo do decaimento e apenas a renovação do eletrólito pode impedi-lo.

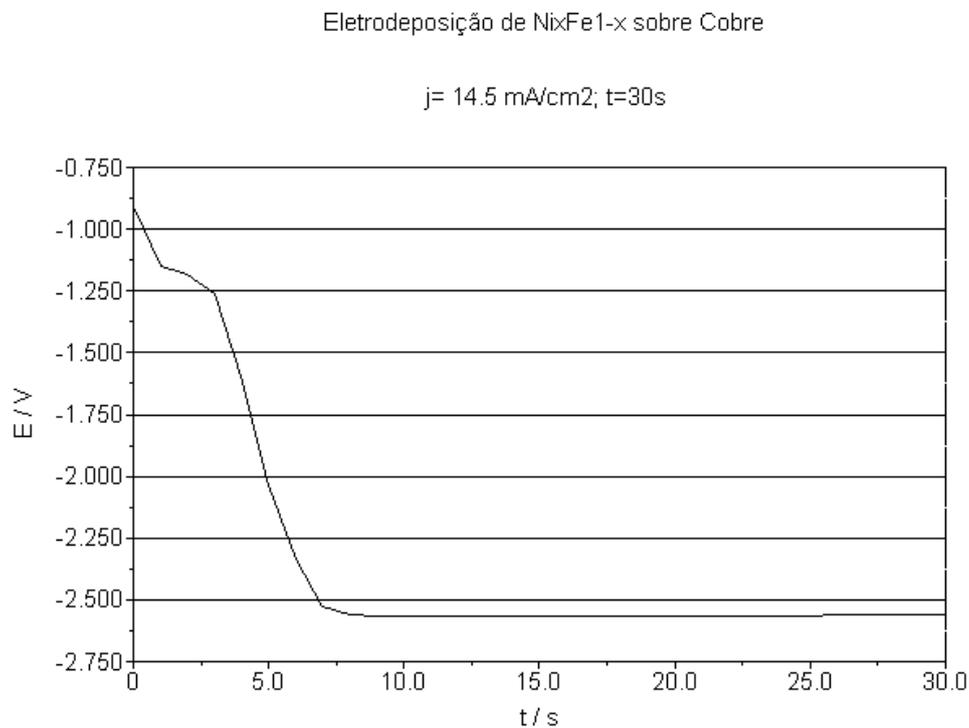


Figura 2.16: Cronopotenciograma típico de uma eletrodeposição galvanostática de $Ni_{80}Fe_{20}$, utilizando a solução descrita na Tab. 8.1, obtido em um potenciostato Autolab™ type II.

2.4. FABRICAÇÃO DE NANORREDES METÁLICAS

Nanorredes metálicas podem ser fabricadas pela evaporação do metal desejado sobre uma matriz porosa [37-40,42,43]. Este processo deve ocorrer de forma que a aderência do metal na matriz seja tal que o mesmo se deposite mais sobre o espaço entre os poros, sem escorrer significativamente para dentro destes. Candidatas naturais, e mais utilizadas, são as matrizes de alumina porosa fabricadas

pela anodização de alumínio [44, 45] sob condições apropriadas. Isto se deve às seguintes características:

- i) serem bastante fáceis de fabricar em laboratório ou de serem adquiridas comercialmente;
- ii) o diâmetro de seus poros ser distribuído de forma aproximadamente normal, com baixa dispersão (desvio padrão), como visto na Fig. 3.6, mais à frente;
- iii) a formação dos poros poder se estender por “grandes áreas” (cm^2) possibilitando estudar também o comportamento de amostras macroscópicas, com relação (custo+tempo)/benefício bem menor que utilizando técnicas de vácuo.

No processo de preparação da nanorrede deve-se atentar para que a espessura do metal depositado não ultrapasse o limite a partir do qual os poros ou buracos se fecham, resultando em uma estrutura superficial equivalente a um filme contínuo, deixando portanto de ser uma rede. A espessura de metal que deverá ser depositada para este fim dependerá, basicamente, do diâmetro dos poros da alumina, conforme observado e modelado por TOFAIL et al. em [37].

Os primeiros a publicar trabalhos utilizando nanorredes assim fabricadas foram BARNARD et al [38]. Eles depositaram nanorredes de Fe sobre PAM's comerciais e em seus estudos constataram, por exemplo, um significativo aumento da coercividade, em comparação com filmes contínuos de mesma espessura depositados em substratos planos.

Em seguida BARNARD et al. [39] fabricaram, ainda por sputtering, nanorredes também de Co e de uma liga bimetálica $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$, estudando o endurecimento magnético observado em função da espessura dos depósitos, em relação aos valores do interior do material, à temperatura ambiente.

LIU e CHIEN [40] depositaram nanorredes de Fe e de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Fig. 2.17) e, além do aumento da coercividade característico, constataram também o desaparecimento da anisotropia da MR (magneto-resistência). A forte isotropia mesoscópica observada na ordenação dos poros, associada à grande densidade dos mesmos das nanorredes depositadas sobre PAM's comerciais, as quais não mantêm um bom ordenamento, nem mesmo de curto alcance, tende a quebrar qualquer tendência ao surgimento de quaisquer anisotropias planares na estrutura magnética formada.

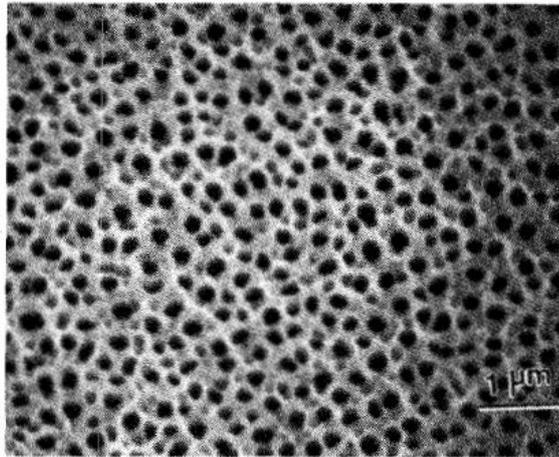


Figura 2.17: Vista superior de uma rede porosa de PermalloyTM de 10 nm de espessura, crescida sobre uma membrana de alumina de 200 nm de diâmetro médio de poros. (de LIU e CHIEN [40])

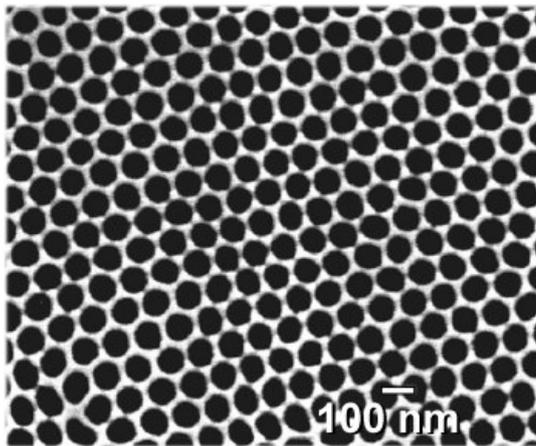


Figura 2.18: Imagem de uma área de alumina porosa muito bem ordenada, obtida sob condições controladas. (de LI et al. [41])

Na Fig 2.19 se vê uma área um pouco maior da mesma amostra fabricada por LI et al. [41], da Fig. 2.18.

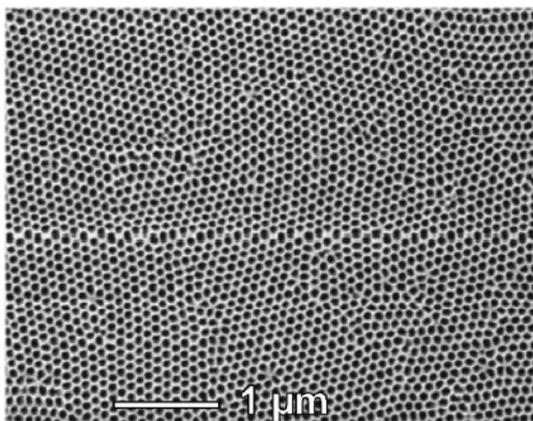


Figura 2.19: Imagem MEV de uma extensão maior da mesma superfície de alumina porosa vista na Fig 5.3., onde já se começa a perceber a perda do ordenamento local anteriormente observado. (de LI et al. [41])

TOFAIL et al. [42] estudaram a dependência de propriedades magnéticas com o diâmetro dos poros. Além disto, BUTERA [43] do grupo de BARNARD [38,39], realizou suas análises magnéticas utilizando a técnica de ressonância ferromagnética (FMR – ferromagnetic resonance)

Capítulo 3

FILMES FINOS POROSOS SOBRE NANORREDES DE COBRE

Aqui é proposto um método alternativo para fabricação de nanorredes ferromagnéticas ou FFFM's com nanoporos, através da eletrodeposição sobre nanorredes de cobre depositadas sobre matrizes de alumina porosa. Como o Al_2O_3 não é um material condutor, não se pode eletrodepositar diretamente sobre a alumina porosa. Para contornar este fato, fabrica-se inicialmente uma nanorrede intermediária de um metal bom condutor, tendo sido escolhido o cobre depositado por "sputtering". Esta nanorrede de cobre servirá de catodo para a posterior eletrodeposição do material ferromagnético desejado.

Cabe ressaltar que foram feitas tentativas iniciais com ouro, porém o mesmo exibiu uma adesividade à alumina bem menor, o que inviabilizou a eletrodeposição por sobre tais nanorredes. Este comportamento nos levou a abandonar, por enquanto, o uso deste metal como catodo, mas que voltaremos a investir em trabalhos posteriores (ver Cap. 5).

Uma importante vantagem desta alternativa é possibilitar a fabricação de filmes nanoporosos de qualquer material passível de ser eletrodepositado sobre cobre, com relações custo-benefício bem mais baixas que por técnicas de vácuo. Cabe ainda ressaltar que os parâmetros de controle peculiares da eletrodeposição permitem alterar facilmente aspectos como, por exemplo, a nanocristalinidade do depósito, podendo induzir assim alterações significativas em suas propriedades morfológicas e/ou magnéticas [1, 5, 11, 31-36, 48].

3.1. NANORREDES DE COBRE

3.1.1. INTRODUÇÃO

Nesta seção serão descritas e caracterizadas nanorredes de cobre para serem utilizadas como catodos de eletrodeposição de FFFM's estruturados com nanoporos.

Antes deste trabalho, outros autores fabricaram nanorredes metálicas, especificamente ferromagnéticas, através da deposição por “sputtering” diretamente sobre a superfície de membranas porosas de alumina (PAM – porous alumina membranes) e estudaram suas propriedades, como mencionado na seção 2.4.

3.1.2. FABRICAÇÃO DAS NANORREDES DE COBRE

3.1.2.1. Escolha da Matriz Nanoporosa

Para a escolha das matrizes nanoporosas de alumina foram feitas experimentações visando fabricá-las por anodização no laboratório e também foram testadas membranas porosas comerciais disponíveis.

Os processos utilizados para a fabricação foram baseados diretamente nos trabalhos de MASUDA e FUKUDA [44] e de ONO, SAITO e ASOH [45], , dentre os vários existentes na literatura que tratam do respectivo tema. Deve-se observar, particularmente, que o diâmetro dos poros produzidos, a distância média entre seus centros e seu grau de organização 2D dependerá de vários fatores, sendo os principais:

- eletrólito utilizado para anodização;
- tensão de anodização e
- temperatura da interface substrato-eletrólito.

Como exemplos de sucesso de fabricação de tais superfícies porosas, foram obtidas amostras com poros de ~80nm, utilizando ácido oxálico (0,3M) a 40 V_{DC} , partindo da temperatura ambiente e sem refrigeração, e outras com poros de ~200 nm, utilizando ácido tartárico 3M a 195 V_{DC} e temperaturas pouco acima de 273K. A refrigeração do substrato de alumínio foi efetuada através do contato posterior direto com a base de cilindros de gelo comum. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 3.1. Cabe ressaltar que os poros da segunda membrana fabricada podem ainda ser bastante alargados para diâmetros em torno de 2x maiores, devido à grande distância observada entre seus centros. Isto se consegue imergindo a amostra em solução de H₃PO₄ 5% v/v [45] pelo tempo necessário.

As membranas de alumina porosa (PAM: porous alumina membrane) comerciais avaliadas foram da marca AnodiscTM com diâmetros de poros nominais de 0.1 µm (PAM-0,1) na face anterior. Tais membranas são fabricadas para utilização principal em filtrações de partículas nanométricas, mas também passaram a ser usadas para a fabricação e estudos de nanoestruturas, principalmente nanofios,

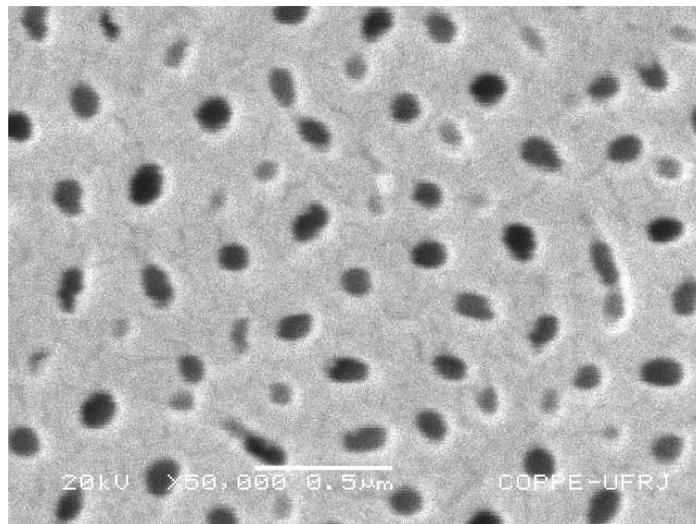
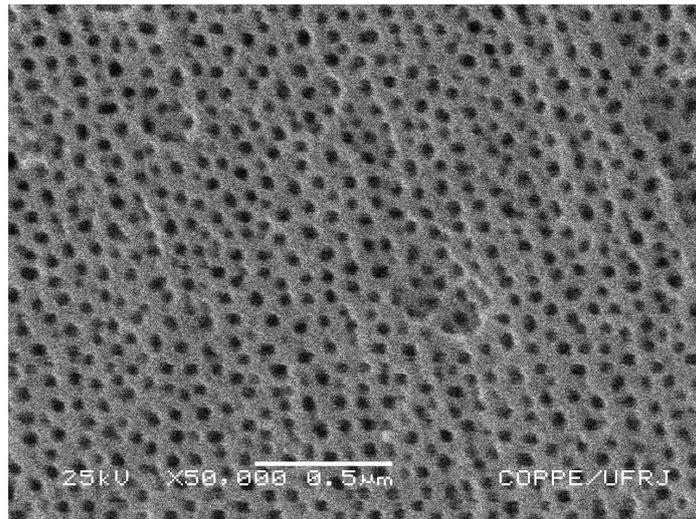


Figura 3.1 : Imagens MEV (50.000x) de superfícies porosas de alumina produzidas neste trabalho: Acima, por anodização em ácido oxálico, 0,3M, T_{AMB} , 40 V_{DC}. Abaixo, em ácido tartárico, 3M, $T \sim 273K$, 195 V_{DC}.

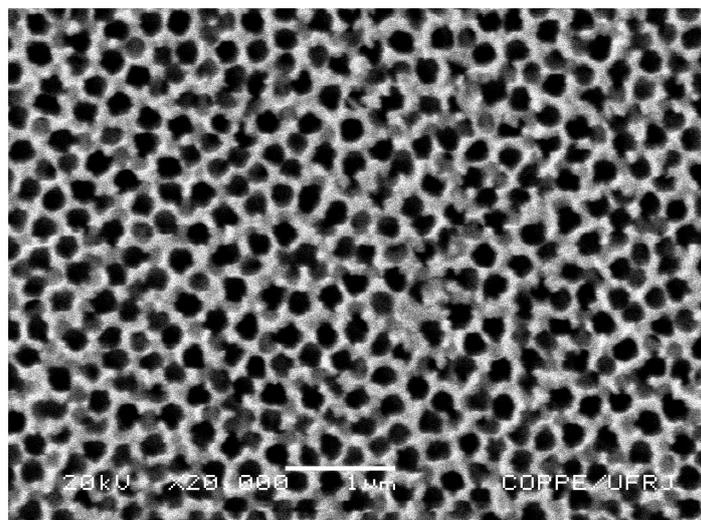


Figura 3.2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da face oposta a face de filtragem de uma membrana comercial de alumina porosa Anodisc™ (0.1µm - nominal) usada neste trabalho. O diâmetro dos poros é de 0,2 a 0,25 µm

nanotubos, nanopartículas ou nanorredes. Elas possuem duas faces porosas com considerável diferença entre os diâmetros respectivos de seus poros. Na face posterior da PAM-0,1, os diâmetros são da ordem de 200 nm, como visto na Fig. 3.2.

Os poros das membranas comerciais não apresentam um bom ordenamento, o que as tornam bastante isotrópicas. Para ilustrar quantitativamente o que ocorre, calculamos as FFT-2D (transformadas rápidas de Fourier 2D) da nanorrede da Fig. 3.2 e de uma superfície de alumina porosa muito bem ordenada obtida por LI et al. [41] que pode ser vista na Fig. 2.18. As FFT-2D de ambas as figuras constam na Fig. 3.3.

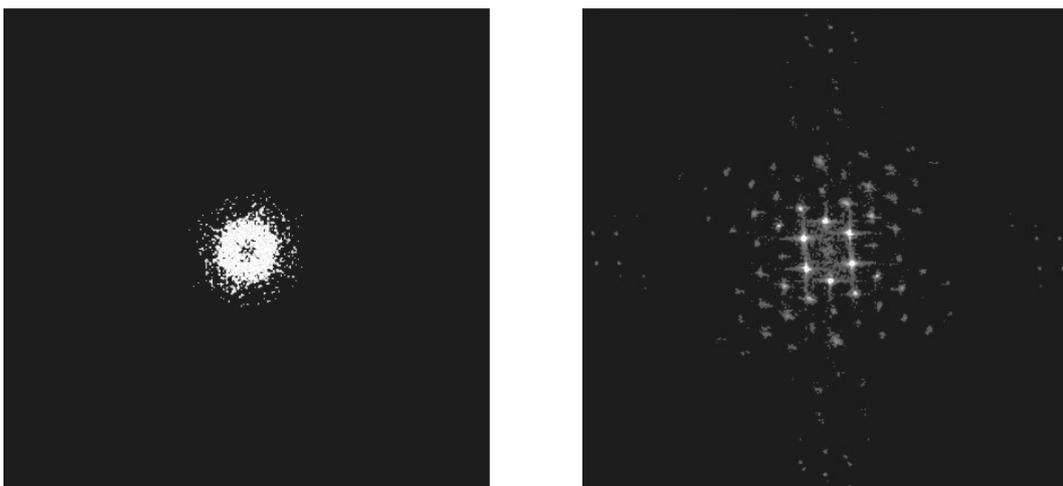


Figura 3.3: FFT-2D: (esq.) da membrana porosa da Fig. 3.1, usada neste trabalho e (dir.) da alumina porosa de alta ordenação da Fig. 2.18, produzida por LI et al. [40]. As respectivas transformações exibem o caráter fortemente isotrópico da primeira amostra, e o padrão 2D-periódico da 2ª amostra, caracterizado pelos picos bastante definidos e simétricos na FFT. (Os eixos x e y possuem dimensional L^{-1} , e as intensidades encontram-se em unidades arbitrárias)

A FFT-2D da primeira amostra apresenta uma concentração densa e simétrica, quase circular e centralizada, característica de imagens que possuem variações espaciais uniformemente distribuídas em todas as direções (isotrópicas). Já a FFT-2D da 2ª imagem, exibe um padrão de picos fortemente 2D-periódico, o que reflete as direções principais e os períodos em que se manifesta sua notável anisotropia morfológica. Uma nanorrede magnética depositada sobre uma superfície porosa com tal grau de ordenação sem dúvida apresentaria anisotropias magnéticas correspondentes nas mesmas direções das morfológicas. Isto é claro, supondo que tal ordenação se mantivesse por grandes extensões da amostra, o que na prática não acontece (vide Fig. 2.19).

Resolveu-se então, por razões práticas e suficientes para atender aos objetivos específicos deste trabalho, utilizar as membranas comerciais. Por exemplo, os versos das membranas apresentam boa uniformidade no diâmetro médio de seus poros, que, sendo da ordem de 200 nm são adequados à observação com pontas de AFM de boa

precisão. Entretanto será tema de trabalhos futuros procurar desenvolver um maior domínio das condições de anodização que possibilitem obter um intervalo largo e numeroso de diâmetros de poros, assim como da distância entre seus centros, proporcionando estudar o efeito da variação destes parâmetros nas propriedades magnéticas de FFFM's eletrodepositados (Cap. 5).

3.1.2.2. Deposição das Nanorredes

Foram produzidos por “sputtering” dois tipos catodos nanoporosos de cobre neste trabalho:

nanorrede tipo 1: com ~50 nm de espessura sobre a face oposta à de filtração da PAM-0,1, vista na Fig. 3.4. Esta nanorrede foi utilizada para verificação inicial da viabilidade do método de produção de FFFM's nanoporosos aqui proposto, através da eletrodeposição sobre tais redes, dando origem ao trabalho apresentado em [10] e sua continuação, descrita na seção 3.2.

Cabe mencionar que foi esta nanorrede havia sido armazenada em uma placa de petri fechado não hermeticamente, por um período de ~ 6 meses. Então a mesma foi imersa por 5s em uma solução tipo “piranha” ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 4:1) diluída em H_2O -milliQ (1:100) para remoção da fina camada de óxido formada durante o tempo de armazenamento. Na Fig. 3.5 vê-se tal nanorrede logo após este tratamento. Com este procedimento pôde-se verificar que a camada de óxido foi eficazmente retirada sem comprometer a estrutura geral da nanorrede, causando apenas um pequeno desgaste bastante homogêneo em sua espessura e a conseqüente diminuição do diâmetro médio de seus poros. Isto foi confirmado primeiro pela volta de uma boa condutividade superficial, constatada com o uso de um ohmímetro comum, no modo “beep” e também pela boa homogeneidade do filme nanoporoso de Ni_xFe_{1-x} , de 30nm de espessura, eletrodepositado logo após a imersão na solução corrosiva. Uma imagem MEV do eletrodepósito e sua descrição mais detalhada podem ser vistos na seção 3.2.2.

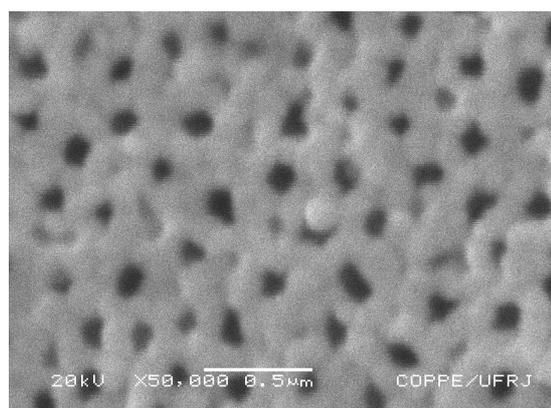


Figura 3.4: Imagem MEV de uma nanorrede de cobre de 50nm de espessura, evaporada em uma membrana de alumina porosa comercial com diâmetro médio original ~ 200 nm.

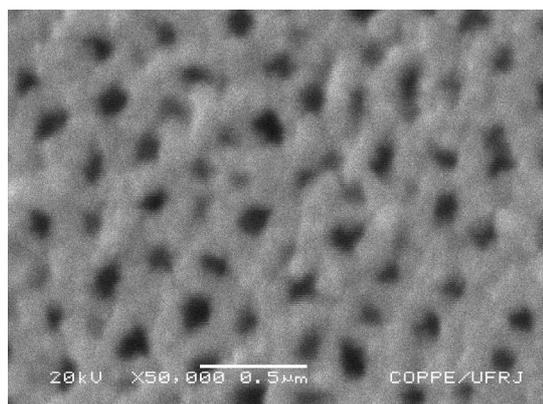
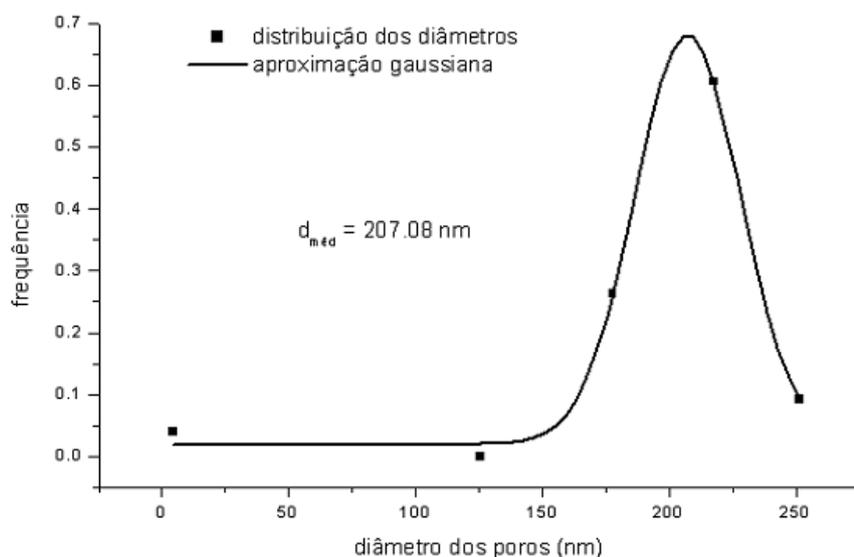


Figura 3.5: Amostra da mesma nanorrede de cobre vista na Fig 3.7, após uma rápida imersão de 5s em uma solução “piranha” ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 4:1) diluída 1:100 para remoção do óxido formado durante 6 meses de armazenagem. Percebe-se um leve alargamento dos poros devido à dissolução de uma fina camada do depósito.

nanorrede tipo 2: com 40 nm de espessura sobre a face oposta à de filtração da PAM-0,1 vista na Fig. 3.1. A utilização de uma menor espessura causou um aumento do diâmetro de poro associado. As distribuições dos diâmetros antes e depois da formação desta nanorrede pode ser vista na Fig. 3.6. Observa-se que após a deposição do cobre, além da diminuição esperada dos valores médios dos diâmetros, praticamente não houve variação em suas dispersões, o que significa que a deposição foi bastante uniforme sobre a superfície da PAM. Esta nanorrede (tipo 2) foi utilizada para eletrodepositar os FFFM's de permalloy cujos comportamentos magnéticos são estudados na seção 3.2.

VERSO DA MEMBRANA POROSA DE ALUMINA ANODISC™
(PAM 0,1)



NANORREDE DE 40nm DE COBRE SOBRE VERSO DA PAM 0,1

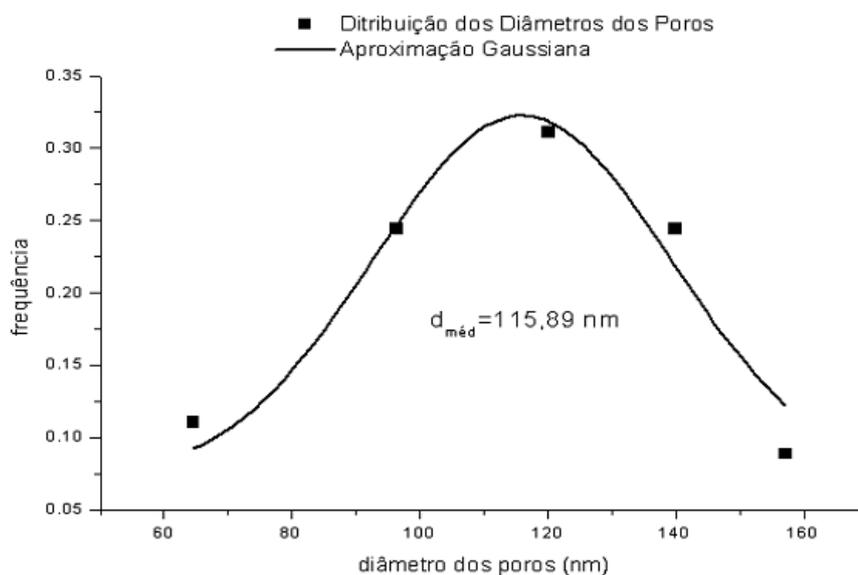


Figura 3.6: Distribuição dos diâmetros dos poros (acima) no verso da PAM Anodisc™ (0,1) e (abaixo) da nanorede de cobre com 40nm de espessura depositada sobre tal verso. O diâmetros médios dos poros são de ~207nm e ~ 116 nm, respectivamente. Ambas as dispersões são praticamente iguais.

3.2. FILMES NANOPOROSOS ELETRODEPOSITADOS

Filmes finos ferromagnéticos nanoporosos, também chamados de nanorredes ferromagnéticas quando o interstício entre os poros é da ordem ou menor que o diâmetro de tais poros, já são fabricados em laboratório e estudados usando técnicas de evaporação ou sputtering, conforme visto na seção 3.1.1, diretamente sobre substratos com nanoporos, como a alumina porosa, policarbonato etc. Além disso, as propriedades magnéticas de arranjos de poros (buracos ou antipontos – “antidots”) de FFFM's , particularmente de permalloy, têm sido estudadas tanto na prática quanto via modelagens e simulações teóricas, na busca, por exemplo, de opções para a miniaturização dos meios de armazenamento magnético de informações. P.ex., o forte acoplamento de um material FM que ocorre nos interstícios entre os poros, permite utilizar os mesmos como “bit” de informação [49].

Inicialmente foi verificada a viabilidade do uso desta alternativa, resultando no trabalho descrito em [10], cuja continuidade e extensão encontram-se explanados a seguir. Foram então eletrodepositados FFFM's nanoporosos de permalloy de 10 e 20 nm de espessura, sobre catodos nanoporosos (nanorredes) de cobre evaporado sobre alumina porosa e estudadas suas características magnéticas através da obtenção de ciclos de histerese (SQUID), de imagens de MFM e complementadas por mapeamentos da variação de sua magnetização planar, simulados por técnicas micromagnéticas utilizando o programa OOMMF [50].

3.2.1. EXPERIMENTAL

As eletrodeposições de FFFM's de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ foram efetuadas sobre nanorredes de cobre fabricadas conforme descrito na seção 3.1 e de acordo com os procedimentos da seção 2.3.8, em regime galvanostático. A solução de eletrodeposição é a descrita na Tab. 2.2, com todos os aditivos mencionados, inclusive a sacarina para evitar o surgimento de tensões no depósito, o que poderia gerar alterações morfológicas atípicas no filme nanoporoso depositado sobre os substratos em forma de nanorrede. A densidade de corrente aplicada no potenciostato foi de $j = -14,5 \text{ mA/cm}^2$ (catódica), visando se aproximar da composição da liga Permalloy, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Esta escolha de densidade de corrente implica em uma taxa de deposição de $\sim 3 \text{ nm/s}$ (Fig. 2.15). Foram produzidos e analisados 3 filmes nanoporosos de permalloy, sendo o primeiro utilizando uma nanorrede de cobre de 50 nm e outras duas utilizando nanorredes de 40 nm (item 3.1.2.2). Os tamanhos médios dos poros da 2ª nanorrede são de $\sim 120 \text{ nm}$ (Fig. 3.6) . A primeira nanorrede foi utilizada apenas

para atestar a viabilidade do método proposto e as outras duas para estudo de suas propriedades magnéticas.

3.2.2. INVESTIGAÇÃO PRÉVIA DA VIABILIDADE DO MÉTODO

Para demonstrar a viabilidade do método aqui apresentado, escolheu-se eletrodepositar um filme de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$, utilizando uma solução adaptada daquela desenvolvida e estudada por QUEMPER et al. [28] para a deposição sobre substratos de cobre, descrita em mais detalhes na seção 2.3.8

Foi utilizada a nanorrede de 50 nm de espessura inicial descrita no ítem 3.1.2.2 e a eletrodeposição efetuada com $j=14,5\text{mA/cm}^2$, durante 10s sobre aquela, o que equivale $\sim 30\text{ nm}$ a uma taxa de deposição de 3nm/s (ver Fig. 2.15). A imagem MEV do filme nanoporoso produzido pode ser vista na Fig. 3.7. Nesta imagem pode-se observar o surgimento de um depósito de boa homogeneidade, crescido por sobre a nanorrede de cobre original vista na Fig. 3.5.

Foram ainda efetuadas 4 medidas de composição química do filme através da técnica de EDS, com uma tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, sendo o mínimo necessário para captar a existência de Ni e Fe e, ao mesmo tempo, penetrar menos na amostra já que se desejava medir uma fina camada na superfície. Um espectro de EDS típico obtido é visto na Fig. 3.8. Fazendo a média das medidas, constatou-se uma composição atômica do depósito de $\sim \text{Ni}_{74}\text{Fe}_{26}$, o que significa um desvio menor que 10% na composição de Ni em relação ao permalloy ideal (80%). Isto se atribui tanto à diferença de área útil na superfície de eletrodeposição, devida aos poros, quanto a concentrações atípicas de cargas causadas pela morfologia da rede.

Tais resultados serviram para demonstrar a viabilidade do método proposto.

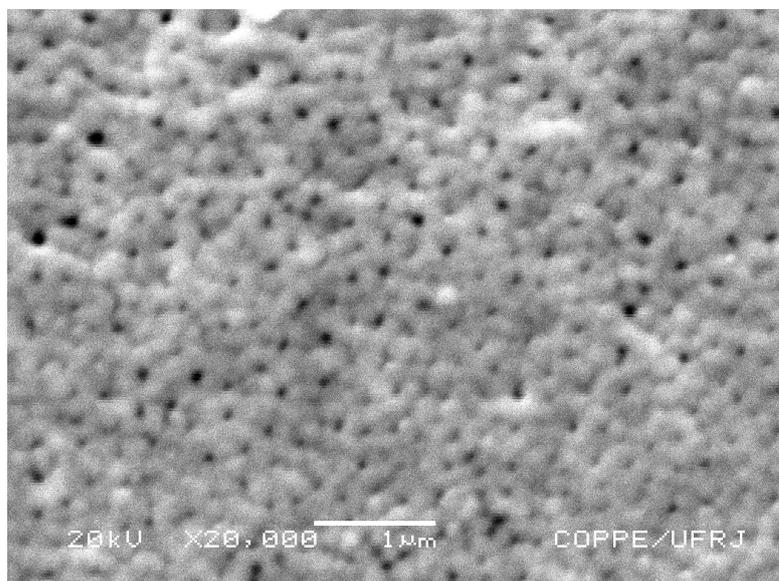


Figura 3.7: Imagem MEV (20,000x) de filme nanoporoso de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($14,5\text{mA/cm}^2$, 10s), com 30nm, depositado sobre nanorrede de cobre tipo 1

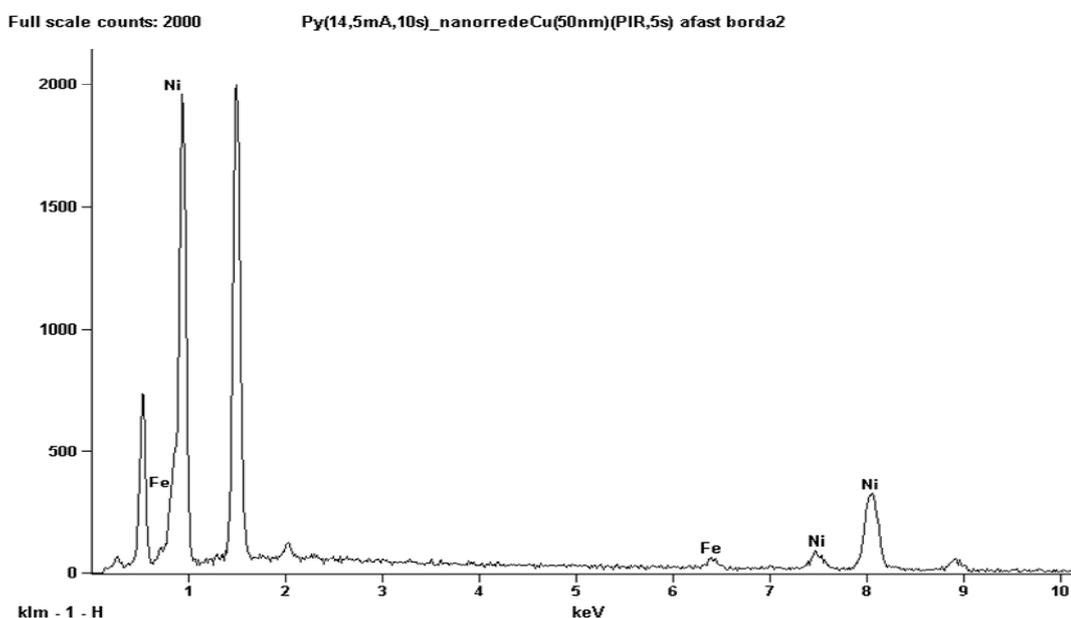


Figura 3.8: Análise química por EDS (15kV) do filme nanoporoso de Ni_xFe_{1-x} da Fig. 3.7. A média de 4 medidas diferentes resultou em uma composição aproximada da liga de $Ni_{74}Fe_{26}$. Os picos referentes a outros elementos presentes, como o Cu, foram bloqueados no espectro para facilitar o cálculo da composição da liga NiFe.

3.2.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Foram agora utilizadas apenas nanorrede de cobre do tipo 2 (40nm), descritas no ítem 3.1.2.2 . Filmes finos de permalloy foram depositados durante 3,333s e 6.667s, implicando em espessuras médias estimadas de 10 nm e 20 nm, respectivamente.

3.2.3.1. Medição dos Ciclos de Histerese Planares

Utilizou-se um equipamento SQUID e os ciclos de histerese planar correspondentes encontram-se exibidos na Fig. 3.9. Os valores correspondentes de H_c e M_R/M_S encontram-se listados na Tab 3.1 . Para efeitos de comparação listamos também na mesma tabela os valores aproximados obtidos em [40] para nanorrede de permalloy evaporadas diretamente sobre PAM's comerciais de 100 nm de diâmetro médio de poros.

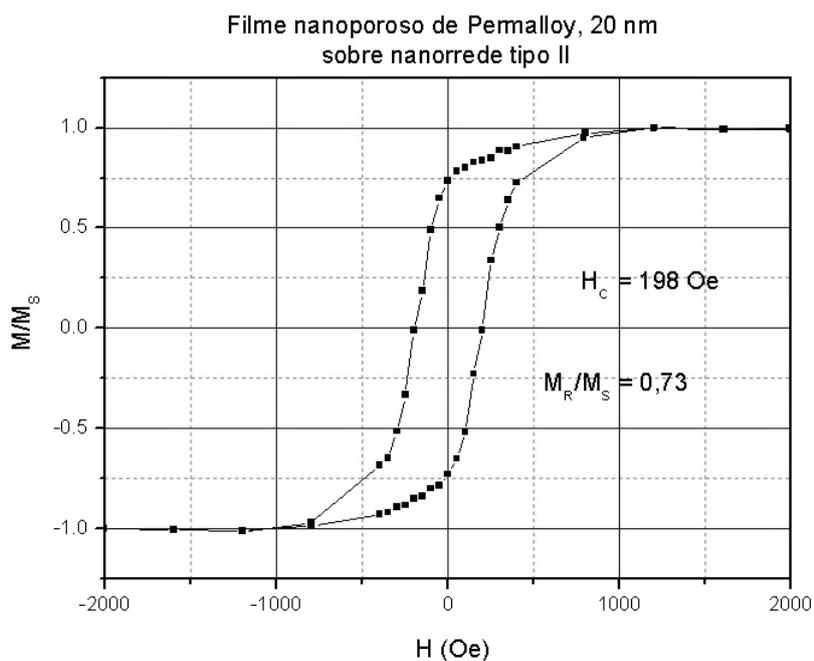
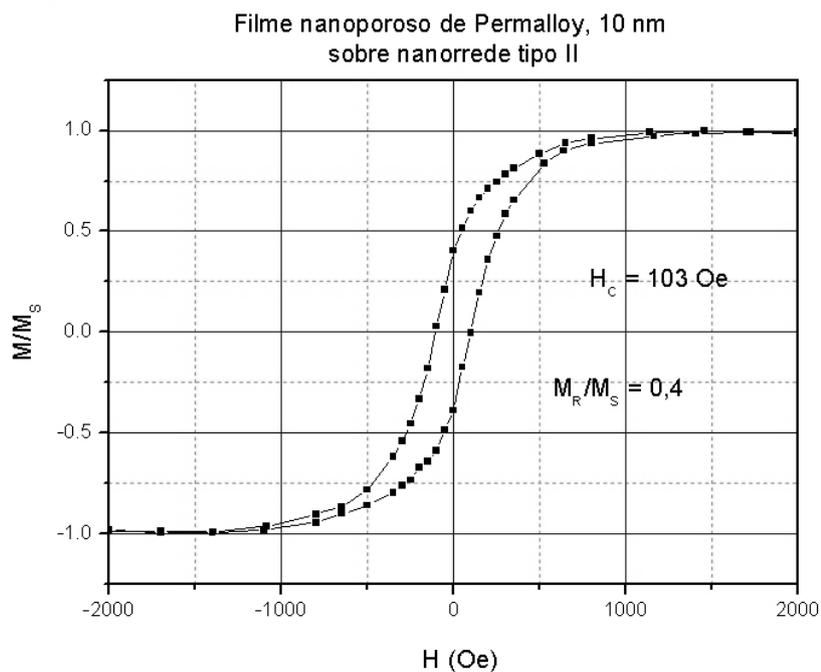


Figura 3.9: Ciclos de histerese planar obtidos por SQUID, de filmes nanoporosos de permalloy (acima) de 10nm e (abaixo) de 20 nm, eletrodepositados sobre nanorrede de cobre com ~120 nm de diâmetros médio de poros.

Tabela 3.1.: Valores de coercividade e remanência planares dos filmes nanoporosos de Permalloy, extraídos dos respectivos ciclos de histerese (Fig.3.9) e os obtidos por LIU e CHIEN [40].

Espessura (nm)	Este trabalho		LIU e CHIEN [40]	
	Hc (Oe)	Mr/Ms	Hc (oe)	Mr/Ms
10	103	0,4	100	0,75
20	198	0,73	180	0,60

Dos ciclos levantados acima, observa-se em seus extremos que os valores de H_S encontram-se entre ~ 1000 e 1500 Oe, sendo maiores para o filme mais fino.

Os valores de H_C dos filmes nanoporosos obtidos pelo método aqui desenvolvido encontram-se em boa concordância com os daqueles autores. Tais medidas também apresentam um aumento de até 2 ordens de grandeza em relação aos valores do interior do material (“bulk”) não estruturado, que se encontram normalmente entre 1 e 3 Oe.

Entretanto, os valores de M_r/M_s obtidos por aqueles autores apresentaram uma tendência oposta de crescimento, do que seria de se esperar. Os resultados correspondentes encontrados neste trabalho são coerentes com o que ocorre normalmente em um mesmo material: aumentos nos valores de saturação aparecem geralmente acompanhados de uma maior inclinação global do ciclo de histerese e de uma diminuição tanto em sua largura (estreitamento), ou seja, coercividade, quanto na remanência.

Para explicar melhor o aumento dos valores de coercividade e saturação observados ao se produzir os filmes com poros, utilizar-se-ão as simulações micromagnéticas realizadas a seguir.

3.2.3.2. Simulações Micromagnéticas

A imagem topográfica obtida por AFM de uma área de $913 \times 913 \text{ nm}^2$ de um filme nanoporoso de 10nm de espessura eletrodepositado sobre uma nanorrede de cobre tipo 2 (ítem 3.1.2.2) pode ser vista na Fig 3.10. Ela foi utilizada no programa OOMMF [50] como máscara para simular sua variação da magnetização, a partir de simulações micromagnéticas [63-69]. O experimento de simulação consistiu em executar uma varredura triangular do campo magnético externo em valores discretos, nos mesmos limites aplicados para medir os ciclos de histerese correspondentes na amostra real, ou seja, $H: -2000 \text{ Oe} \rightarrow 2000 \text{ Oe} \rightarrow -2000 \text{ Oe}$. Foi executado apenas um experimento, em uma direção planar (horizontal), pois a nanorrede formada possui um ordenamento pobre e conseqüentemente uma boa isotropia, não sendo necessário realizá-la em outras direções. Com o software OOMMF pôde-se obter imagens simuladas das conformações de magnetização em valores específicos do campo aplicado durante um ciclo, próximos às reversões em $\pm H_c$:

$H(\text{Oe}) : (-50; 0; 50; 100; 150; 200; 50; 0; -50; -100; -150; -200)$

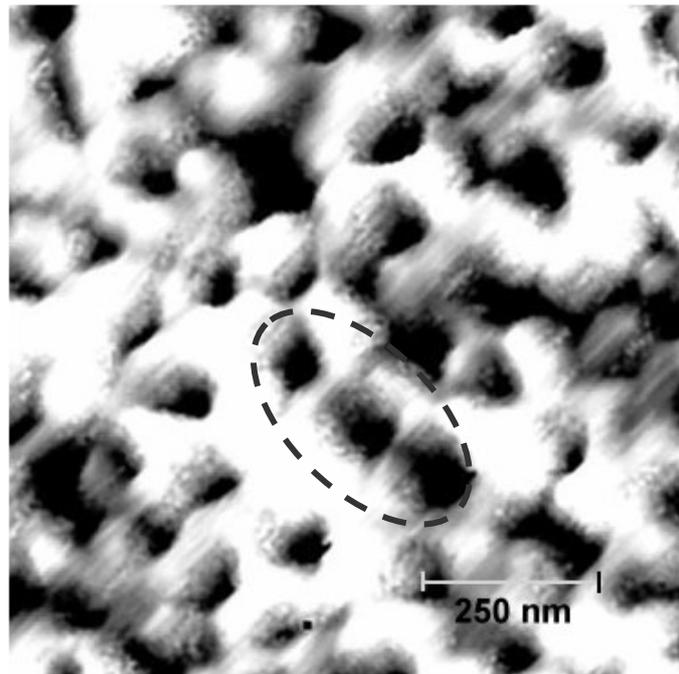


Figura 3.10.: Imagem AFM-NC de um trecho de $913 \times 913 \text{ nm}^2$ do filme nanoporoso de 10nm de permalloy eletrodepositado sobre nanorrede de cobre tipo 2 ($d_{MED} \sim 120 \text{ nm}$).

Na Fig. 3.11 podem ser vistos os estados de magnetização correspondentes a valores de H em torno da 1ª reversão de magnetização, $\sim H_{c+}$, ou seja, de -50 a 200 Oe, baseado na Fig. 3.9. Na Fig. 3.12 se observam os estados de magnetização correspondentes ao entorno da 2ª reversão de magnetização, $\sim H_{c-}$, ou seja, de 50 a -200 Oe. Os tons de cinza nas imagens de simulação aqui apresentadas escurecem à medida que o sentido da magnetização da região correspondente se volta para a direita, com o crescimento do campo, situação esta da Fig. 3.11. O comportamento oposto do campo ocorre na Fig. 3.12. Em ambas as situações os poros aparecem em branco, sendo esta apenas uma maneira adotada de representar a ausência de material. Nas regiões mais escuras com pontinhos claros, estes são representações de momentos magnéticos já completamente alinhados para a direita (componente vertical nula), que não ficaram muito nítidos nas imagens geradas.

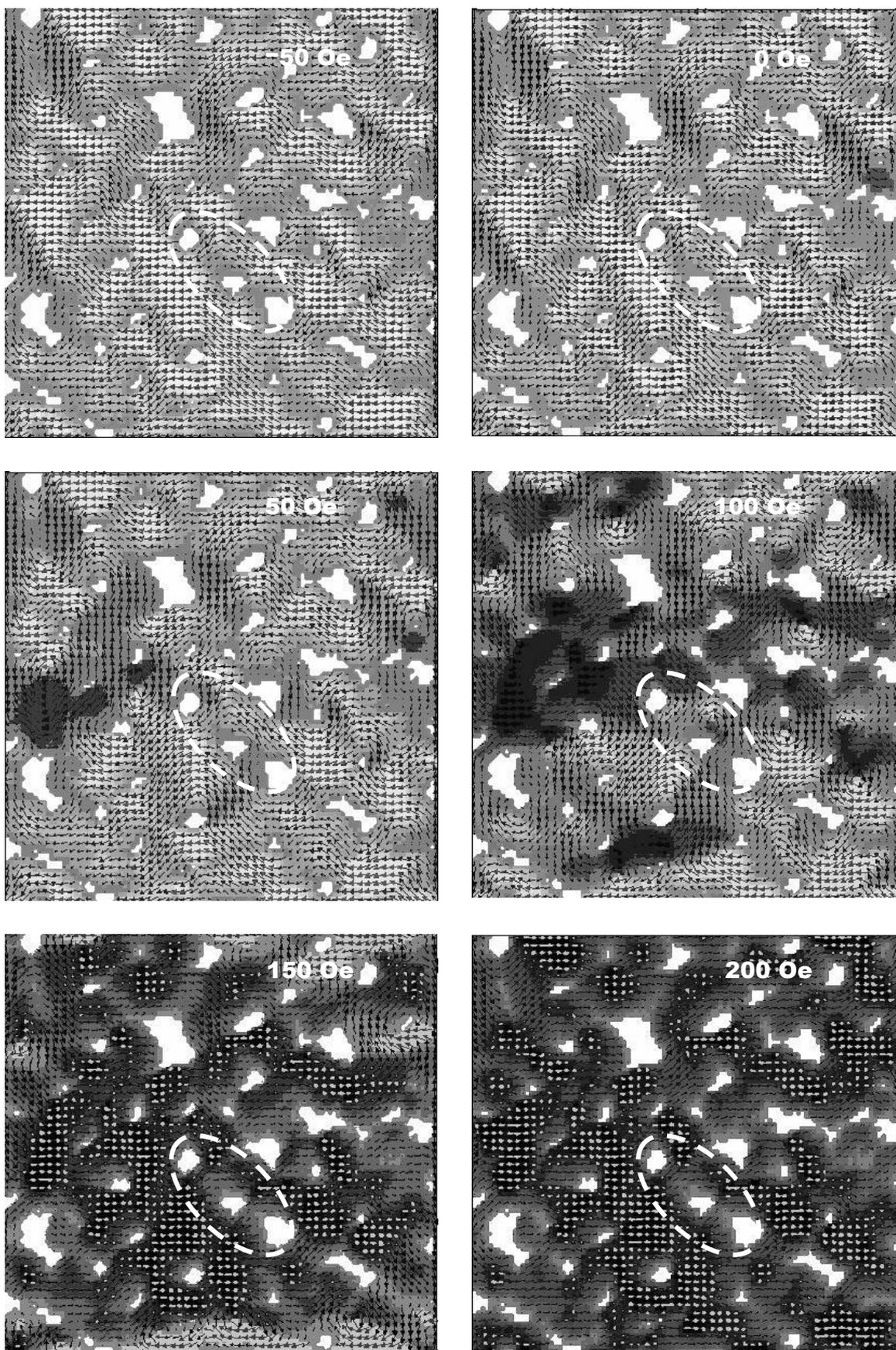


Figura 3.11: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFFM de 10nm de permalloy nanoporoso, correspondentes a valores de H em torno da 1ª reversão de magnetização (- +) observada no ciclo de acima na Fig. 3.9.

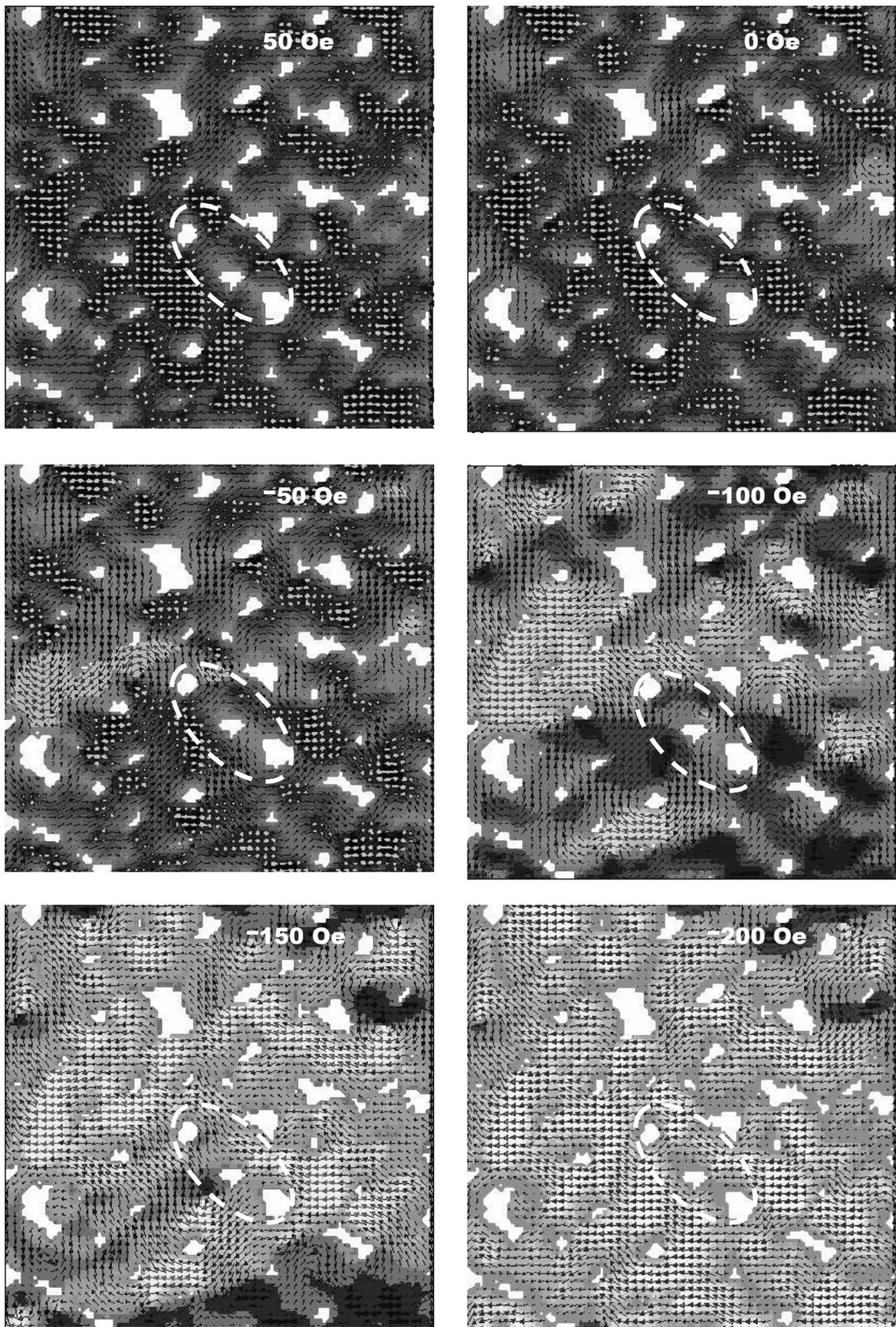


Figura 3.12: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFM de 10nm de permalloy nanoporoso, correspondentes a valores de H em torno da 2ª reversão de magnetização (+ -) observada no ciclo de cima na Fig. 3.9.

Quanto mais próximos estiverem dois poros, maior o endurecimento da região entre eles. Estes interstícios, estando distribuídos por toda a extensão do filme nanoporoso, contribuem para o aumento de sua saturação macroscópica observada no ítem 3.2.3.1. Isto pode ser observado claramente no grupo de 3 poros colineares ressaltados nas Figs. 3.10. a 3.12. Os dois poros de baixo são mais próximos e, verifica-se que tanto na subida do campo (Fig. 3.11) quanto na descida (Fig. 3.12), varia muito pouco a magnetização da região entre eles, indicando um grande acoplamento magnético entre os momentos magnéticos presentes, caracterizando o efeito conhecido como “pinagem” (“pinning” : fixação usando pinos). Tais momentos tendem a se alinhar transversalmente ao eixo formado pelos centros dos 2 poros [49].

Como estes 2 poros estão alinhados em uma direção não paralela ao campo, a região entre eles se mantém com um tom cinza médio, pouco variável, nos intervalos de campo observados. Já em regiões onde os poros são menores e mais distantes, como na região central-esquerda da imagem, a magnetização pode variar mais livremente.

3.2.3.3. Imagens de MFM

Foram produzidas 2 imagens de MFM nas mesmas dimensões da Fig. 3.9, para efeitos de comparação visual, ou seja, $913 \times 913 \text{ nm}^2$. Foi escolhida a amostra de maior espessura (20 nm) visando proporcionar uma melhor sensibilidade na varredura. A ponta foi magnetizada paralelamente à amostra em um sentido fixo. Antes de cada imagem foi aproximado um ímã permanente da amostra, mantendo seu eixo de magnetização ao mesmo tempo paralelo à superfície da amostra e à direção de magnetização da ponta. Entre as 2 imagens, foi efetuada a inversão do sentido dos pólos do ímã, visando alterar o sentido de magnetização de parte dos momentos magnéticos da amostra e poder verificar, portanto, alterações em sua conformação de magnetização. Isto deve ser feito, sempre que possível, quando se tratar de imagens de MFM, para confirmar que as imagens obtidas são mesmo de contraste magnético e não apenas um contraste de fase comum (ver discussão no ítem 4.3.2.3). As imagens correspondentes são vistas na Fig. 3.13. Nesta podem ser vistas a imagem com magnetização de amostra (a) paralela à da ponta, (b) antiparalela e (d) imagem topográfica. Em (c) está exibida uma imagem da subtração aritmética dos tons de cinza (b)-(a), o que ressalta as variações de tonalidade, e portanto de magnetização, ocorridas entre ambas. Nesta imagem, observam-se algumas regiões escuras invariantes, correspondendo a poros. Esta imagem não deve ser confundida com a

imagem de cargas magnéticas, mencionada por HUBERT et al. em [27], que é obtida a partir da diferença entre as duas imagens obtidas invertendo a magnetização da ponta e não da amostra como é feito aqui.

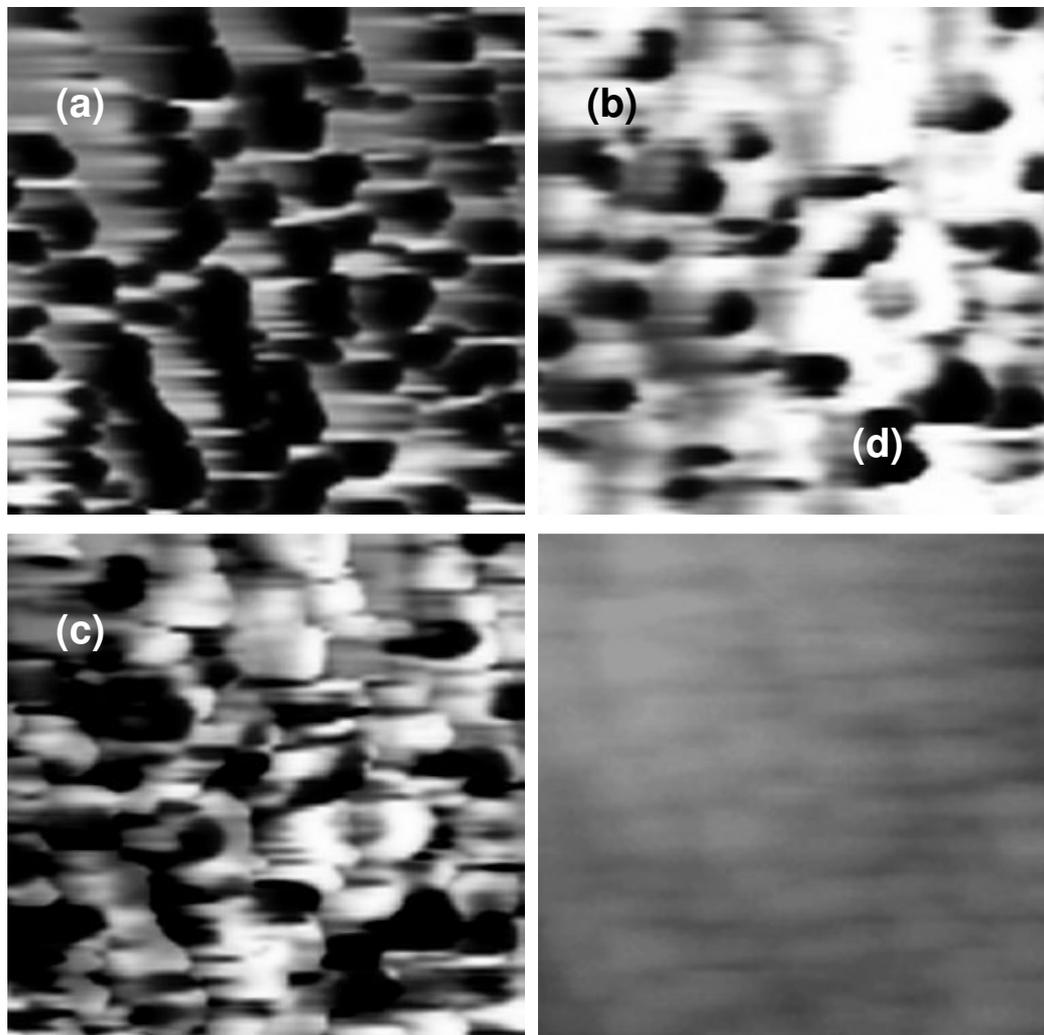


Figura 3.13: Imagens obtidas com a ponta de MFM de uma região de $913 \times 913 \text{ nm}^2$ de um filme nanoporoso de 20nm de permalloy eletrodepositado sobre uma nanorede de cobre como catodo (a) magnetização da amostra paralela à da ponta; (b) antiparalela (c) diferença aritmética (b)-(a) e (d) topografia correspondente.

Observou-se que devido à ponta (tip) de MFM utilizada possuir raio de seu ápex muito grande (único tipo disponível na ocasião), não foram produzidas imagens topográficas de boa precisão, quando comparadas com a topografia vista na Fig. 3.10., obtida com uma agulha de AFM-NC, não magnética, “ultrasharpTM”. Entretanto decidiu-se incluí-la para efeitos de comparação, constando na Fig. 3.13d. Já as imagens magnéticas apresentaram contraste suficiente. Isto se deve ao fato de que a varredura magnética pode (e deve) ser feita a uma distância da amostra bem maior

que a varredura topográfica, já que as forças magnéticas são de muito maior alcance. Neste caso a varredura MFM foi efetuada a 40 nm da amostra.

Das imagens de MFM e sua subtração, pode-se constatar a variação de magnetização devida à aplicação de campos de sentidos opostos nas regiões externas aos poros, donde se confirma que foi realmente eletrodepositado um filme ferromagnético seguindo a topografia da nanorede de cobre subjacente, usada como catodo.

Capítulo 4

FILMES FINOS ESTRUTURADOS SOBRE NANORRISCOS PARALELOS

4.1. MELHORIA DO ELETROPOLIMENTO DE COBRE UTILIZANDO PASSOS MÚLTIPLOS

4.1.1. PROCESSO BÁSICO DE ELETROPOLIMENTO

Para efetuar um polimento mais eficaz nas superfícies de cobre utilizadas (placas de cobre comercial, policristalino, pureza ~99,9%) utilizou-se a técnica de eletropolimento, que consiste em anodizar estes materiais, em solução ácida adequada, aplicando uma tensão previamente otimizada. Uma explicação simples deste processo advém da concentração de cargas elétricas (e campo elétrico) nas pontas e saliências existentes em um objeto condutor. Este efeito é conhecido como “efeito das pontas” e foi primeiramente documentado por Benjamim Franklin, ainda no século XVIII, ao inventar o pára-raios comum, utilizado ainda hoje.

Assim, ao se polarizar positivamente o objeto de metal imerso no eletrólito corrosivo, irão se dissolver primeiramente os sítios onde haja concentração de cargas, ou seja, as pontas, diminuindo portanto a rugosidade da superfície e melhorando a qualidade de seu polimento. A Fig. 4.1. (de [30]), ilustra o processo de eletropolimento.

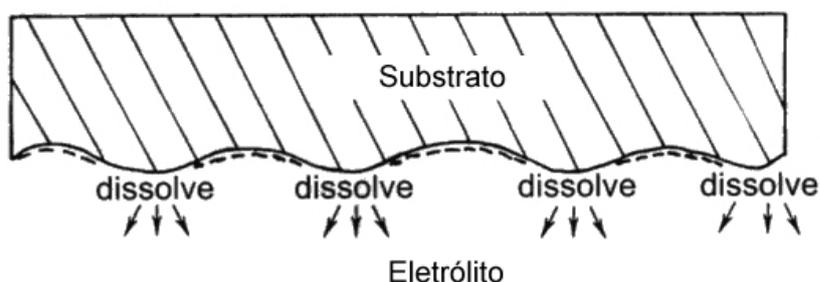


Figura 4.1: Visão em corte da conformação do campo elétrico ao se polarizar positivamente (anodo) uma superfície com riscos idealmente diédricos (de [30]).

Durante o desenvolvimento deste segundo catodo nanoestruturado baseado em nanorriscos paralelos sobre placas de cobre, descrito posteriormente na seção 4.2, verificou-se inicialmente, através de observações com MEV e AFM, que os riscos produzidos pelo mero lixamento unidirecional, gradativamente mais fino, até #2500, não eram bem uniformes, como se pode ver na Fig. 4.2.

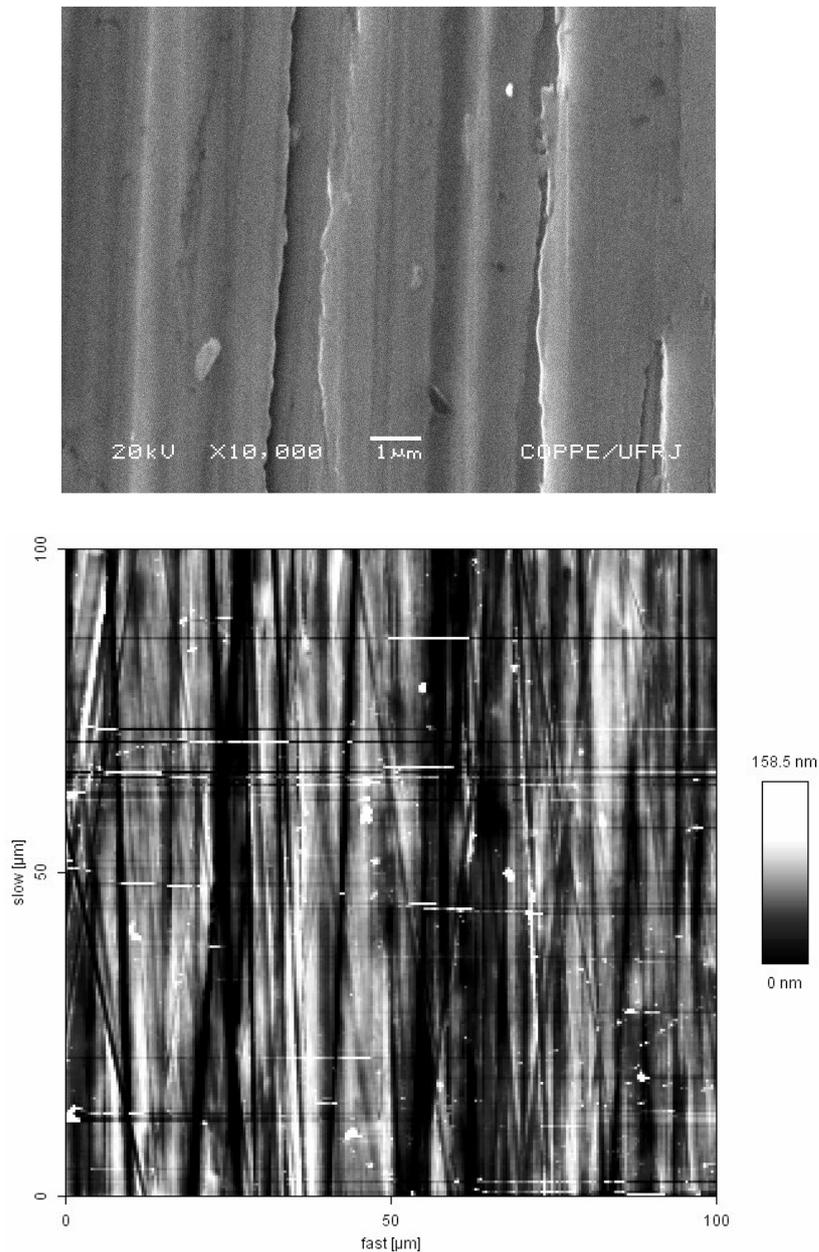


Figura 4.2: Superfícies de cobre lixadas #2500.
Acima: Imagem MEV e abaixo, de AFM

Resolveu-se utilizar métodos que aumentassem ao máximo a planicidade das pequenas placas de cobre policristalino utilizado, optando-se por utilizar o polimento eletrolítico adequado. Utilizou-se como ponto de partida um recente trabalho de CHANG e WANG [46], onde foram estudados os efeitos das voltagens aplicadas sobre

a eficiência da planificação das superfícies de microestruturas de cobre, utilizando como eletrólito ácido fosfórico P.A. não diluído (85%).

Para se descobrir o intervalo de tensões adequado para um bom eletropolimento, inicialmente deve-se construir o gráfico da variação da corrente em função do potencial, ao se efetuar uma varredura linear deste, denominado curva de polarização. Observando os valores obtidos naquele trabalho, verificou-se ser possível utilizar o potenciostato disponível, Autolab™-typeII, já que as tensões e correntes típicas encontradas se encontravam dentro da capacidade deste equipamento. Na Fig. 4.3 é exibido o gráfico obtido neste trabalho, ao efetuar uma varredura linear de 0 a 4 V, a uma taxa constante de 0,02V/s. Pode-se aí caracterizar as 3 regiões típicas de um processo de polimento eletroquímico: a região 1, de ativação; a região 2, de passivação, e a região 3, também conhecida como transpassivação, onde ocorre um aumento na produção de oxigênio. Os melhores pontos de operação para conseguir um bom eletropolimento em escalas micro/nanométricas, segundo aqueles autores [46], se encontram ao final da região 2, antes de entrar na 3. O gráfico obtido encontra-se em boa concordância com os resultados apresentados por CHANG e WANG [46], onde foi verificado o valor ótimo de 1,75 V_{DC} para o processo desejado, valor este que será aqui adotado.

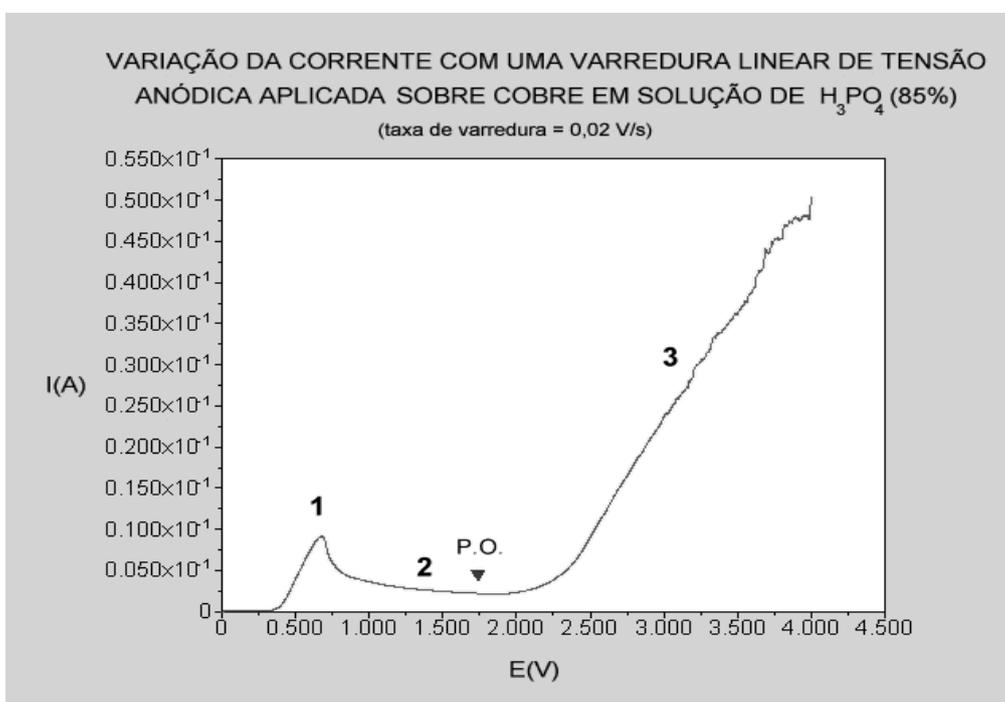


Figura 4.3: Gráfico de I x E, obtido na varredura de 0 a 4V, a 0,02V/s, de uma superfície de cobre anodizada em H₃PO₄, P.A.(85%).

4.1.2. EXPERIMENTAÇÕES INICIAIS

A primeira avaliação qualitativa da eficácia desta condição de tensão foi feita sobre uma amostra de cobre, lixado unidirecionalmente até #1200 e em seguida eletropolido por 180s e outra por 300s. No intervalo de tempo menor, já se notou a retirada das principais partículas metálicas micrométricas advindas do lixamento.

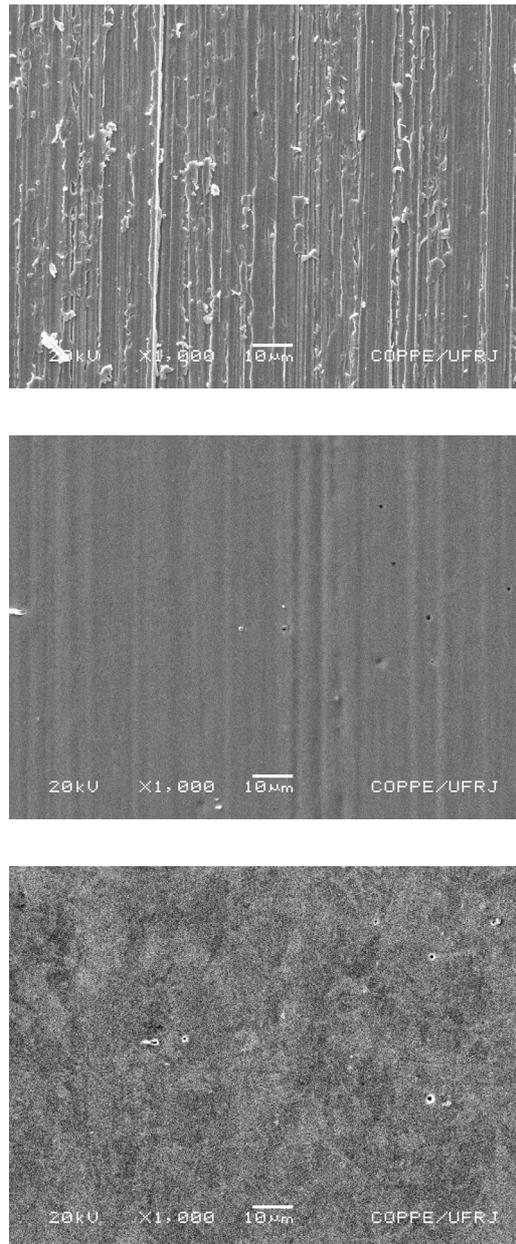


Figura 4.4. Imagens MEV (aumento=1000x) de superfícies de cobre (acima) apenas lixado #1200, (centro) também eletropolido a 1,75 V_{DC}, por 180s em H₃PO₄ (P.A.) e (abaixo) por 300s.

Porém ainda se podiam observar os riscos de lixamento, já bastante suavizados, mas não caracterizando ainda uma superfície com rugosidade isotrópica e baixa (~ plana). Por outro lado, aquela amostra eletropolida continuamente por mais tempo, também não apresentou um aspecto considerado bom para nanoestruturação, juntando a isso o surgimento de “pits” (pequenos furos) mais acentuados.

A próxima questão a ser resolvida se tornou então achar o tempo adequado para o eletropolimento, de modo que a melhor superfície fosse obtida.

4.1.3. PARTIÇÃO DO PROCESSO EM PASSOS MÚLTIPLOS

Surgiu então a idéia que implicou na inovação apresentada nesta seção, ou seja, verificar experimentalmente o efeito causado pela partição do tempo total de eletropolimento em subetapas, ou passos menores, no intervalo entre os quais a amostra seria retirada da célula, lavada em H₂O-milliQ e secada em N₂ de boa pureza. Isto deveria diminuir a influência da camada viscosa, de maior resistividade, que surge na interface anodo-eletrólito, mencionada em [46]. Após cada etapa com tempo determinado, procedia-se ao passo seguinte até completar o tempo final desejado. O primeiro teste foi realizado com a amostra anteriormente eletropolida durante 180s, vista na Fig. 4.4(centro), complementando seu polimento eletrolítico por mais 120s, totalizando os mesmos 300s usados para a amostra da Fig. 4.4(abaixo). As imagens MEV deste novo experimento, juntamente com outra amostra processada em 3 passos de 100s constam na Fig. 4.5. sendo estas obtidas com aumento dez vezes maior que o usado anteriormente, incluindo também a amostra de referência eletropolida por 300s contínuos.

4.1.4. RACIONALIZAÇÃO DO PROCESSO

Baseado nas melhorias qualitativas observadas no item anterior, passou-se à fase de caracterização quantitativa. Para tal, manteve-se o tempo de referência de 300s e optou-se por analisar os efeitos advindos de uma partição deste tempo em 5 passos de igual duração, ou seja 5x60s, comparando com a amostra de referência (1x300s). A metodologia adotada foi obter imagens topográficas de AFM, as quais permitem o cálculo das rugosidades associadas a cada passo. Imagens de 100x100 μm² encontram-se exibidas na Fig. 4.6(a-f). Aumentos específicos em áreas de 20x20 μm² foram obtidos para a amostra de referência e aquela onde foram completados os 5 passos de 60s, constando na Fig. 4.6(g,h). Observa-se em (h) que a superfície de cobre após o polimento eletroquímico em passos múltiplos é composta por planos bem

definidos dos grãos cristalinos, ou seja, conseguiu-se a remoção total da camada deformada pelo polimento mecânico, expondo totalmente a estrutura cristalina do substrato a nível atômico. Considerando tal estruturação como meta, foi atingido o grau máximo de otimização possível do processo. O mesmo não ocorreu no passo único de 300s, conforme visto na Fig. 4.6 (g).

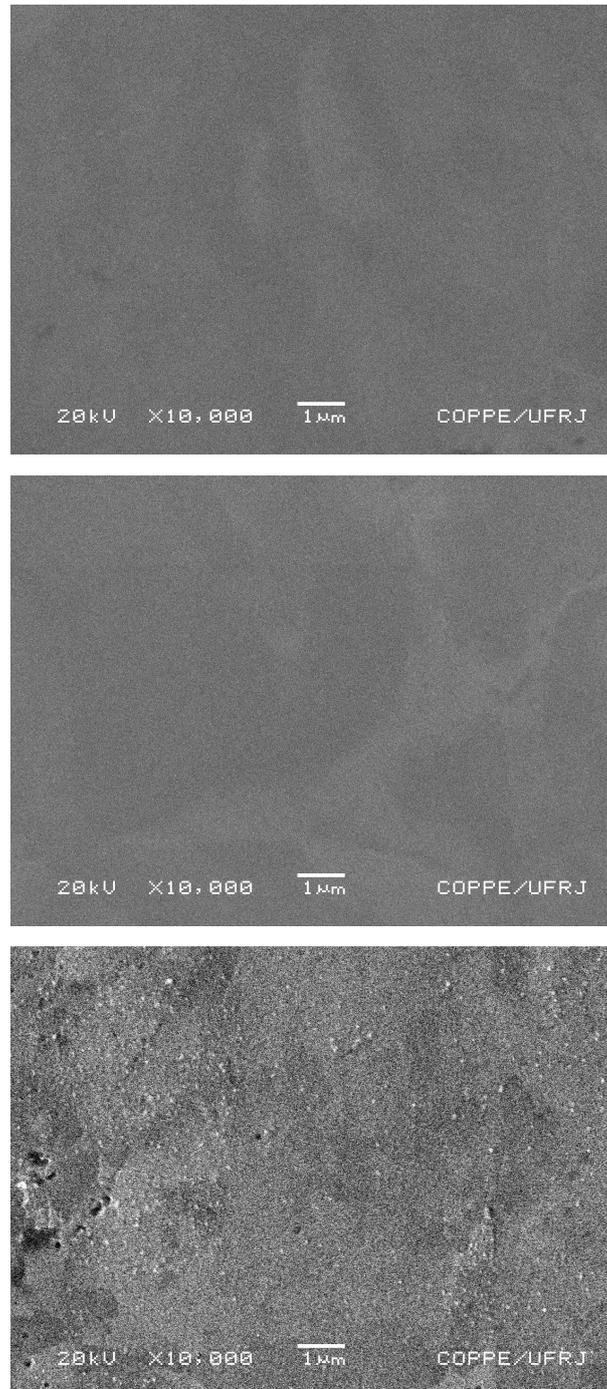


Figura 4.5 : Imagens MEV com magnificação de 10.000x, de superfícies de cobre eletropolidas (superior) em 2 passos, 180s+120s, (centro) 3 passos, 3x100s e (abaixo) 1 passo de 300s. Observa-se a nítida melhoria microscópica no aspecto da superfície ao ser tratada em passos múltiplos.

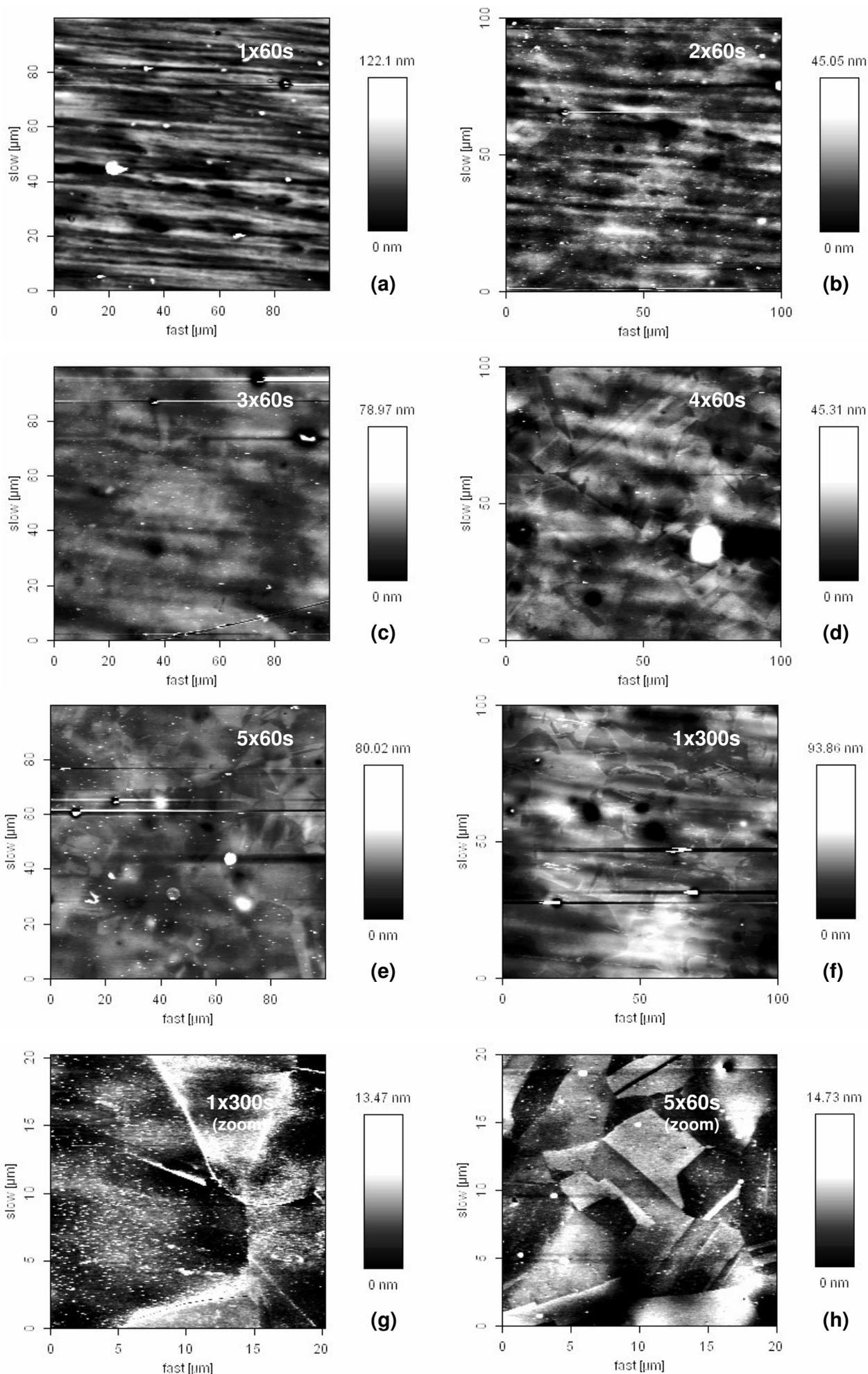


Figura 4.6. : Imagens de AFM-NC das superfícies de cobre eletropolidas nos tempos indicados. As áreas escaneadas são: (a-f) $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ e (g,h) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

As rugosidades RMS (R_{RMS}) foram calculadas para estas 6 últimas amostras, sendo cada valor a média dos valores obtidos em 5 regiões diferentes de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dentro de cada amostra. Os respectivos valores encontram-se na Tab. 4.1. Para uma melhor visualização do comportamento de R_{RMS} à medida que aumenta o número de passos, as médias são apresentadas em um gráfico na Fig. 4.7.

Tabela 4.1: Valores de rugosidade, R_{RMS} , calculados para 5 regiões de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ dentro de cada amostra, com suas respectivas médias.

Amostras:	$R_{RMS}(\text{nm})$					
	1x300s	1x60s	2x60s	3x60s	4x60s	5x60s
Região 1	12.82	18.5	7.033	5.978	5.326	6.533
Região 2	14.19	24.94	7.629	7.031	5.989	6.588
Região 3	11.97	20.34	7.299	6.654	6.456	6.782
Região 4	14.12	19.38	8.115	6.809	5.548	6.457
Região 5	14.6	26.09	7.675	6.279	5.99	6.464
Média:	13.54	21.85	7.55	6.55	5.86	6.56
Desv. Padr.:	1.10	3.43	0.41	0.42	0.44	0.13

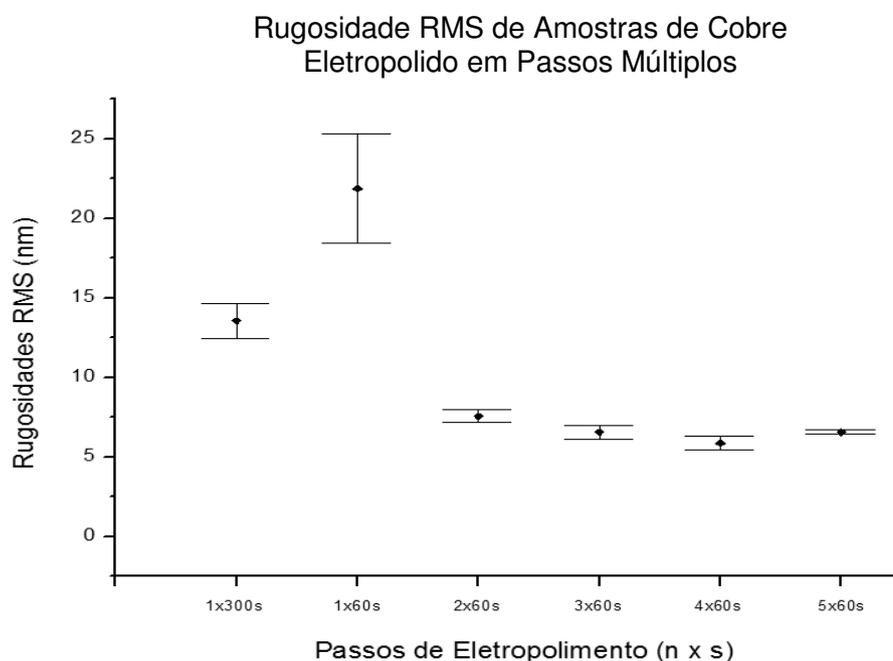


Figura 4.7: Gráfico das rugosidades RMS em função do número de passos de eletropolimento. O valor de R_{RMS} para a amostra eletropolida em 5 x 60s vale ~ 50% da produzida em 1 x 300s.

4.1.5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os valores de R_{RMS} obtidos demonstram que efetuar pausas no processo de eletropolimento em questão, onde as superfícies são devidamente lavadas e secadas, proporciona uma melhoria na qualidade final da superfície obtida. Estes procedimentos intermediários permitem que a superfície se livre da camada viscosa de alta resistividade que vai se formando durante o eletropolimento, proporcionando a reestruturação da interface eletrodo-eletrólito, a cada passo, ao deixar o contato com a solução corrosiva e sem a ação da polarização elétrica, por alguns instantes. Isto proporciona condições iniciais mais favoráveis da superfície para o início do próximo passo, $k+1$, ou seja em $t = k60 + \Delta t$ (s), $k=1, \dots, 4$, $\Delta t \sim 0$, facilitando nova passivação.

Em complemento às análises, foram medidas as correntes ao final de cada passo de um processo de 3 passos de 60s e comparou-se àquela observada durante um passo único de 180s, conforme exibido na Fig 4.8. O menor valor de corrente observado ao final do processo em passo único, juntamente com a observação da evolução da superfície nos passos correspondentes, mostra que quando imerso continuamente no eletrólito, o sistema atinge uma maior resistividade na interface e tende a diminuir seu consumo de energia mais rapidamente do que dividindo o mesmo em passos múltiplos, não por ter avançado em direção ao final da ação esperada de polimento, mas sugerindo um diminuição em seu poder de atuação e conseqüente em sua eficiência. Isto se deve, ao maior acúmulo de metal dissolvido e ânions indesejáveis na interface anodo-eletrólito (como os que causam a evolução de O_2) fato que é minimizado a cada retirada e limpeza correspondentes a um novo passo ("reset").

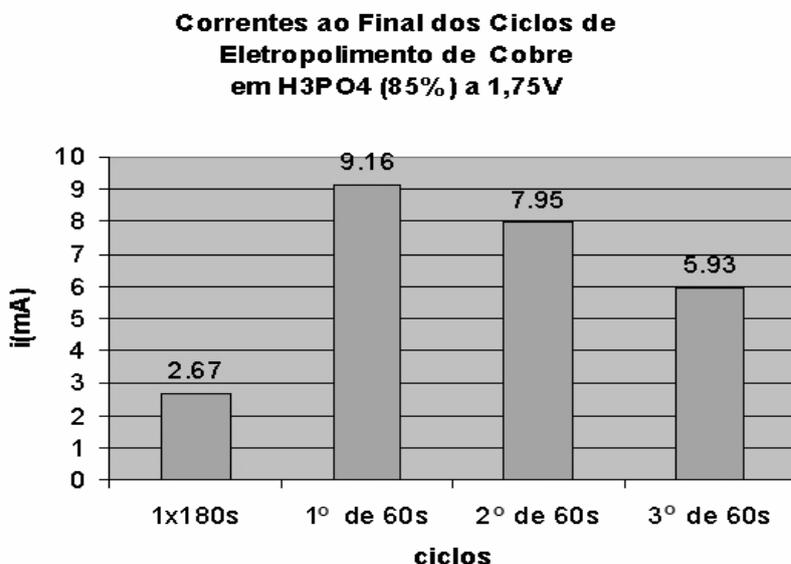


Figura 4.8: Gráfico das correntes ao final de cada ciclo de eletropolimento, em comparação a um ciclo único contínuo de igual duração total

Os resultados aqui obtidos deram origem a um trabalho publicado junto à Sociedade Brasileira de Microscopia de Materiais [9] e permitiu a fabricação de catodos nanorriscados de melhor qualidade. No Cap. 5 são sugeridas futuras extensões da investigação destes resultados quanto ao polimento eletrolítico de outros metais.

4.2. CATODOS DE COBRE COM NANORRISCOS PARALELOS

4.2.1. MOTIVAÇÃO FÍSICA

JACKSON [47] calculou o potencial e o campo elétricos no interior de um diedro de ângulo β em coordenadas polares (r, ϕ) conforme se vê na Fig. 4.9. para pequenos valores de r , como sendo:

$$\Phi(r, \phi) = V + a_1 r^{\pi/\beta} \text{sen}(\pi\phi / \beta) \quad (4.1)$$

$$E_\rho(r, \phi) = -\frac{\partial\Phi}{\partial\rho} = -\frac{\pi a_1}{\beta} r^{(\pi/\beta)-1} \text{sen}(\pi\phi / \beta) \quad (4.2)$$

$$E_\phi(r, \phi) = -\frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\phi} = -\frac{\pi a_1}{\beta} r^{(\pi/\beta)-1} \text{cos}(\pi\phi / \beta) \quad (4.3)$$

onde:

β : ângulo do diedro correspondente ao risco

r : distância polar de um ponto P à aresta do diedro

ϕ : ângulo polar do ponto P

a_1 : coeficiente associado às condições de contorno

V : potencial para $r \geq 0$ e $\phi=0$ e $\phi=\beta$

E_- : componente polar do campo elétrico

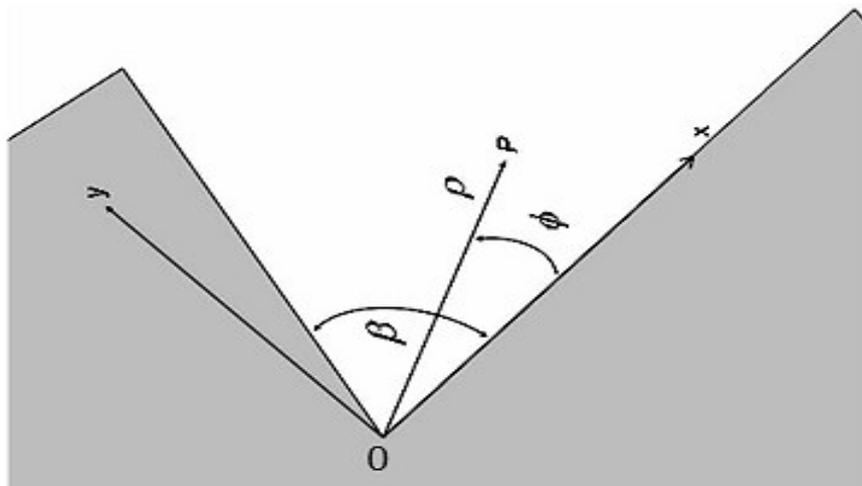


Figura 4.9.: Modelo utilizado por JACKSON [47] para calcular o potencial, campo elétrico e distribuição de cargas no interior de um diedro de ângulo β .

Ele também calculou a distribuição superficial de cargas sobre os planos $\phi=0$ e $\phi=\beta$ de cada diedro como sendo:

$$\sigma(r) = \frac{E_{\phi}(r, 0)}{4\pi} - \frac{a_1}{4\beta} r^{(\pi/\beta)-1} \quad (4.4)$$

A partir destes efeitos, pretendeu-se fabricar sobre uma superfície de cobre com ótima planicidade, uma nanoestruturação baseada em uma morfologia isotópica caracterizada por riscos paralelos com seção transversal aproximadamente em “V”, cujas profundidades alcançassem dimensões nanométricas. Tal procedimento visa modificar a distribuição superficial de cargas (e campo elétrico) no catodo, conforme exposto acima, para em um momento seguinte, verificar quais alterações morfológicas e magnéticas isto poderá causar em filmes finos ferromagnéticos eletrodepositados sobre ele, como será visto mais adiante.

A Fig. 4.10 exibe uma visão idealizada da estrutura que se pretende obter em nível nanométrico: uma perspectiva 3D, sua seção transversal e uma vista de cima. Nesta última, as diferentes tonalidades estão associadas aos planos de diferentes inclinações, formadores dos vários diedros que compõem o modelo ideal da superfície:

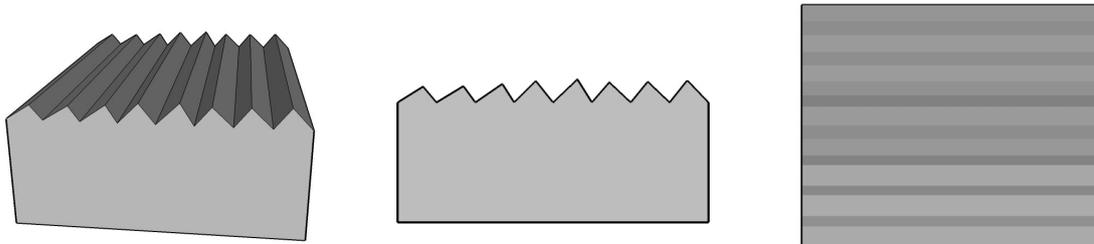


Figura 4.10. : Visualizações de um modelo do catodo nanoestruturado produzido por riscagem nanométrica paralela em toda sua superfície. Os riscos são considerados diedros ideais.

4.2.2. PRODUÇÃO DOS NANORRISCOS

Inicialmente pequenas placas de cobre foram eletropolidas segundo o método de passos múltiplos, descrito na seção anterior, o que possibilita atingir na superfície o nível dos planos cristalinos do material com boa uniformidade, facilmente identificáveis nas imagens de AFM correspondentes (Fig. 4.6h)

Para se obter largas áreas (frações de cm^2) com nanorriscos distribuídos com uma boa uniformidade, investigou-se a ação de pastas de diamante com granulometrias determinadas, encontradas no mercado para utilização em polimentos finos. Fez-se uso de uma politriz rotativa com feltro especial, mantendo sempre fixa a direção de polimento na superfície da amostra. Inicialmente foi utilizada uma pasta com granulometria de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, obtendo os resultados observados na Fig. 4.11. Observou-se que os nanorriscos principais assim produzidos possuem uma profundidade típica menor que 15nm, o que não foi conveniente, pois pretende-se eletrodepositar filmes com espessuras entre 10 e 20 nm, os quais permitem medições e observações adequadas, dentro da resolução dos equipamentos utilizados (AFM, MFM e SQUID).

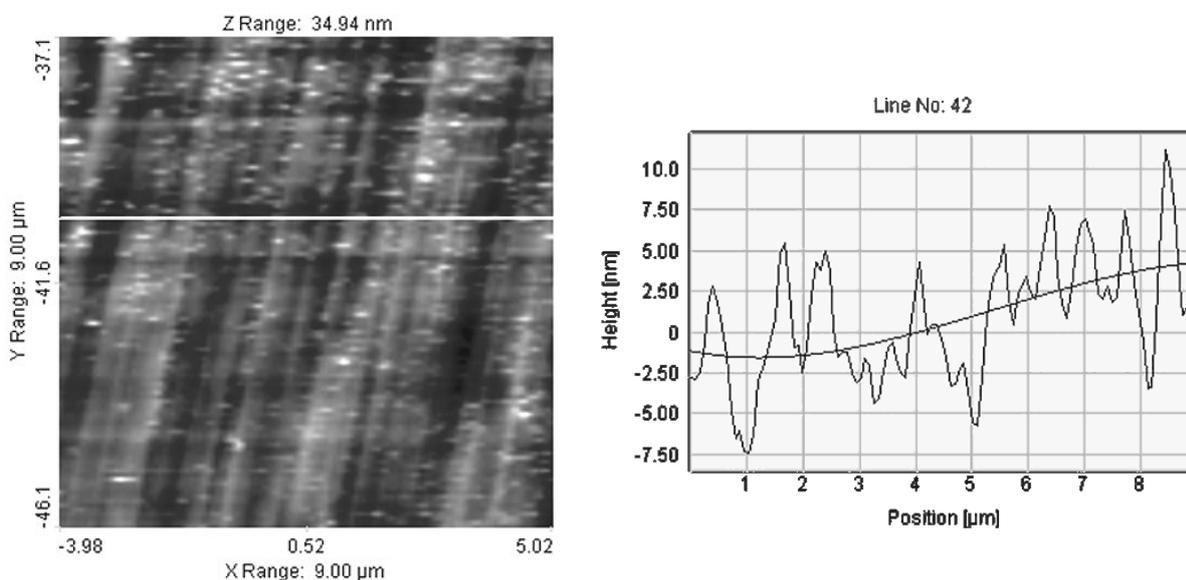


Figure 4.11: Imagem AFM-NC (esq.) e perfil típico (dir.) de nanorriscos paralelos produzidos em substrato de cobre eletropolido em passos múltiplos, através do polimento unidirecional com pasta de diamante de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. Observam-se profundidades máximas de riscos entre 10 e 12 nm.

Em prosseguimento, foram produzidas amostras utilizando uma pasta de diamante com granulometria de $9 \mu\text{m}$, cujo exemplo de resultados podem ser vistos: na Fig. 4.12a a imagem da topografia por AFM de uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ onde se pode observar riscos bem mais definidos que por simples lixamento e na Fig. 4.12b um perfil típico desta área. Percebe-se que para esta segunda granulometria de pasta, foram obtidos nanorriscos mais apropriados, permitindo uma boa margem espacial para a deposição dos filmes com a espessura desejada, havendo vários riscos com profundidades em torno de 100nm. Do perfil, observam-se larguras de riscos de interesse, em seu topo, de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Tais dimensões implicam em um

ângulo diédrico ideal $\beta \approx 2 \cdot \arctg(5) \approx 157^\circ$, valor que será usado mais a frente como exemplo para calcular a distribuição superficial de cargas correspondente em um plano do diedro.

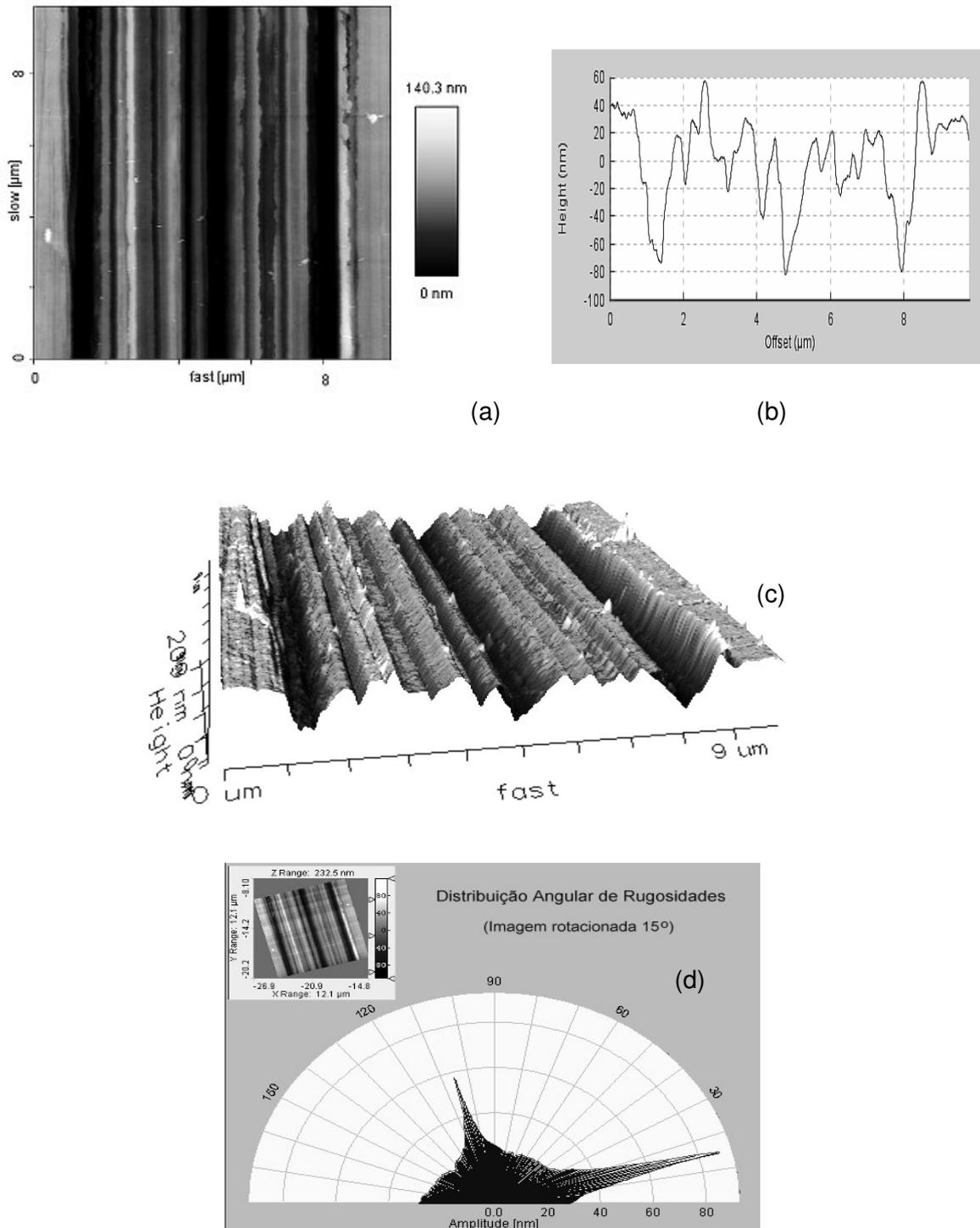


Figura 4.12: Nanoriscos sobre cobre eletropolido em passos múltiplos, obtidos com pasta de diamante de 9 μm: (a) imagem de AFM-NC, (b) perfil típico, exibindo riscos mais profundos ~100nm, (c) visualização 3D da superfície nanoestruturada e (d) distribuição angular da rugosidade mostrando sua anisotropia esperada, sendo maior transversamente aos riscos.

A Fig. 4.12c apresenta uma reconstrução 3D da superfície nanorriscada obtida a partir de sua imagem de AFM. Na Fig. 4.12d é apresentado um gráfico da variação angular da rugosidade da superfície, onde se pode observar de modo quantitativo a grande anisotropia morfológica associada à existência dos nanorriscos paralelos.

Para se ilustrar como as cargas elétricas se distribuem por sobre um dos planos de um risco, substituiu-se o valor de β de $\sim 157^\circ$, encontrado acima, na Eq. 4.4, obtendo-se uma distribuição superficial de cargas aproximadamente igual a:

$$\sigma(r) = -0,091 \cdot a_1 \cdot r^{0,1465} \quad (4.5)$$

onde a_1 é uma constante a ser calculada a partir das condições de contorno do potencial. Sua forma, normalizada em a_1 e já considerando a troca de sinal devido a $a_1 < 0$ (potencial negativo para eletrodeposição), pode ser representada como na Fig. 4.13.

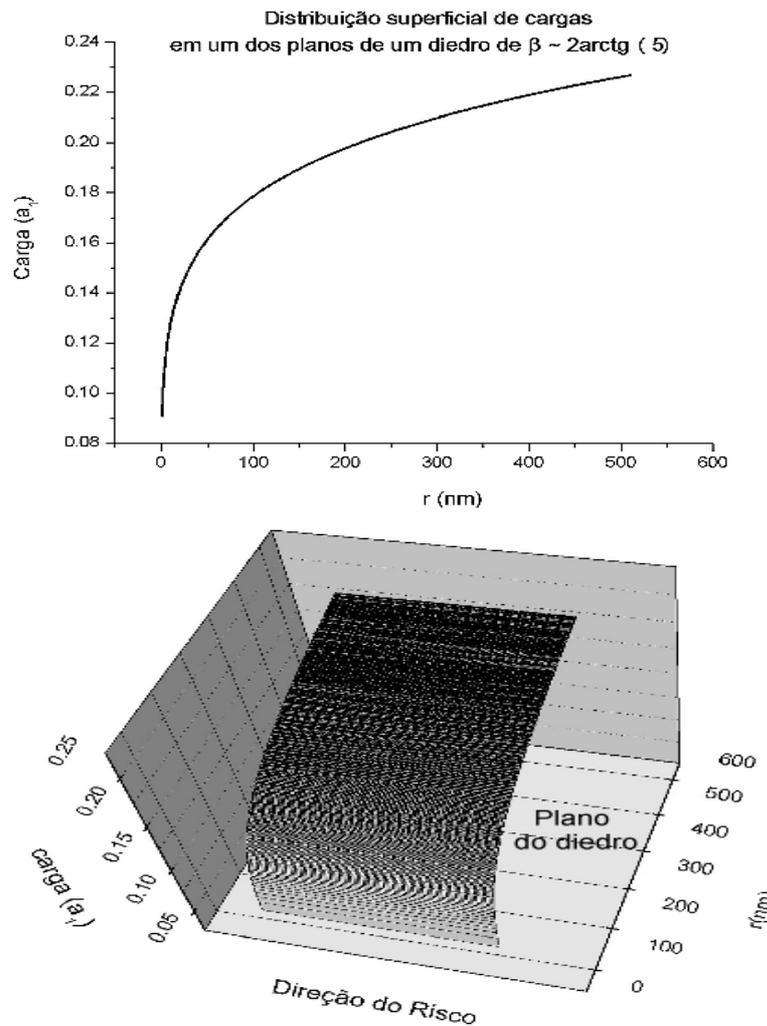


Figura 4.13.: Gráficos representando a concentração de cargas elétricas sobre um dos planos de um diedro ideal, baseado no modelo de Jackson [47]. Observa-se um crescimento das cargas desde a aresta de fundo do diedro, até seu topo

Observa-se que o valor absoluto das cargas cresce desde a aresta do fundo do diedro com 100 nm de profundidade ($r=0$) até a borda oposta superior, dentro de um de seus planos, o qual se estende transversalmente por uma distância de $r = \sqrt{100^2 + 500^2} \text{ nm} \approx 510 \text{ nm}$, sendo r definido como nas Eqs. 4.1-4.3 e Fig. 4.2.

Para uma distribuição de cargas negativas, como a que ocorre no catodo por ocasião da eletrodeposição de íons metálicos, o sentido do campo elétrico local assume o aspecto semelhante ao da Fig. 4.14.

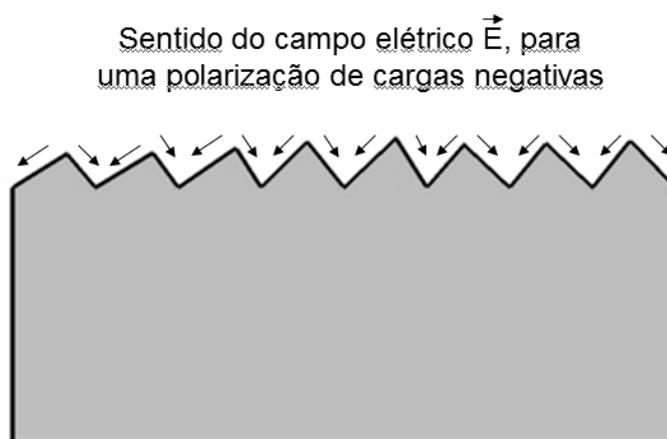


Figura 4.14: Visão em corte da conformação do campo elétrico ao se polarizar negativamente (catodo) uma superfície com riscos idealmente diédricos.

Como será visto na seção seguinte, serão observadas alterações morfológicas nos grãos cristalinos e também nas propriedades magnéticas dos filmes finos ferromagnéticos eletrodepositados em catodos estruturados com nanorriscos aproximados pelos modelos acima, tendo planos inclinados que induzirão distribuições locais de carga análogas àquela da Fig. 4.13.

4.3. FILMES FINOS DE NiFe ELETRODEPOSITADOS SOBRE CATODOS DE COBRE COM NANORRISCOS

Filmes finos de permalloy foram eletrodepositados sobre catodos de cobre com nanorriscos paralelos de alta densidade, fabricados como descrito na seção anterior. Foram efetuadas medidas de suas características magnéticas associadas aos ciclos de histerese tanto na direção longitudinal quanto transversal aos riscos, sendo verificado o surgimento de anisotropias magnéticas induzidas. Estudos magnéticos

mais detalhados foram complementados através de imagens de MFM em estados contrários de magnetização e também por simulações micromagnéticas utilizando o programa OOMMF [50]. Além disso, sua morfologia foi observada utilizando microscopia de varredura de força, AFM-NC, sendo detectadas alterações nas razão de aspecto dos grãos cristalinos ainda não mencionadas na literatura. A seguir são apresentados os procedimentos experimentais, os resultados encontrados, assim como discutidas hipóteses que explicariam tais comportamentos.

4.3.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA

4.3.1.1. Experimental

Catodos de cobre eletropolidos em 5 passos de 60s (seção 4.1) e nanorriscados com pasta de diamante de 9 μm foram produzidos conforme os processos descritos na seção 4.2. A solução de eletrodeposição, encontra-se detalhada na seção 2.3.8. Foi retirado o agente redutor de tensões, a sacarina, de modo que possíveis tensões advindas da nova topografia do substrato pudessem agir livremente. Foi aplicada para deposição uma densidade de corrente de 14,5 mA/cm^2 visando obter uma composição próxima ao $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, que é um ferromagnético mole (permalloy), quando não estruturado. Esta densidade de corrente implica numa taxa de deposição de 3nm/s (item 2.3.8.2). O tempo de deposição foi de 5s, resultando em uma espessura média do filme de permalloy de 15nm. Não foi aplicado qualquer campo magnético ou polarização elétrica extra ao catodo por ocasião da deposição. Quaisquer alterações morfológicas e magnéticas observadas serão devidas a efeitos ligados à geometria da nanoestruturação produzida no substrato.

Foi também depositado um filme plano de permalloy, de mesma espessura média, para fins de comparação morfológica com o filme sobre nanorriscos. Foram utilizadas as mesmas condições acima e a mesma solução sem adição de sacarina, porém sobre um filme espesso (~500nm) de cobre depositado por evaporação resistiva sobre lâmina de microscópio comum (vidro com boa planicidade e isotropia). Antes da evaporação, o substrato de vidro, foi devidamente limpo e desengraxado, primeiramente utilizando solução aquosa 1:20 v/v de sabão neutro Extran® (da Merck), durante 30 min, a uma temperatura próxima à ebulição. Em seguida a solução foi renovada e o conjunto colocado por mais 30 min em um agitador ultrassônico. Depois disto o vidro foi lavado em água milli-Q e colocado mais 2x15 min novamente no ultrassom, agora em água quente. Foram feitos mais 2 ciclos de 15 min de agitação em álcool isopropílico e acetona, respectivamente, ambos P.A., e procedida sua secagem em jato de N_2 de boa pureza.

4.3.1.2. Resultados

Inicialmente, pode-se observar na Fig. 4.15 que os grãos cristalinos do filme de permalloy de referência, eletrodepositado sobre o filme plano de cobre, são bastante homogêneos e isotrópicos.

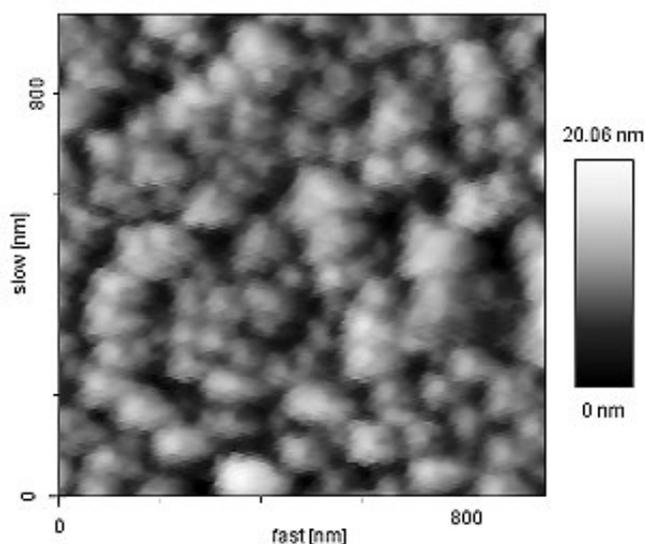


Figura 4.15: Imagem AFM de filme de 15 nm (espessura média) de permalloy eletrodepositado sobre filme plano de cobre, exibindo uma morfologia de grão tipicamente isotrópica.

Em seguida foram feitas imagens topográficas (AFM) de filmes de permalloy da mesma espessura média (15 nm) sobre substratos nanorriscados, depositados nas condições mencionadas. Supõe-se que os valores de composição e espessura considerados acima são médios. Conforme a modelagem descrita na seção 4.2, a densidade de corrente deverá variar dentro de cada plano de um mesmo risco, aproximado por um diedro plano. Seus valores crescem desde um valor mínimo, idealmente nulo, em sua aresta mais profunda até um valor máximo na aresta de topo, e dependerão da profundidade e inclinação de cada risco da superfície do catodo, o que deverá trazer variações locais na espessura e composição dos depósitos, sendo neste trabalho considerados seus valores médios. A Fig. 4.16 exibe imagens de regiões de amostras diferentes, para confirmar a reprodutibilidade dos efeitos observados. Nas Figs. 4.16 (c) e (d) foram efetuados nivelamentos nas imagens de forma a realçar apenas as topografias dos grãos, retirando os desníveis associados à inclinação de seus respectivos planos de risco.

Nas 2 regiões/amostras observadas, pode-se notar claramente a ocorrência simultânea de dois efeitos acoplados: (i) o crescimento alongado dos grãos do filme de permalloy dentro de riscos típicos e (ii) uma tendência de alinhamento dos eixos

maiores de tais grãos na direção longitudinal aos riscos. Do perfil exibido na Fig. 4.16(b), pode-se calcular a inclinação aproximada do plano do diedro correspondente. No caso do plano à direita do risco, esta inclinação é mais uniforme e vale $\approx \arctg(135\text{nm}/330\text{nm}) \approx 22^\circ$. A razão de aspecto diferente observada nos grãos da Fig. 4.16(d) estaria associada à diferente inclinação do plano do risco em que foram depositados, o que implica em uma conformação distinta do campo elétrico local (seção 4.2.1)

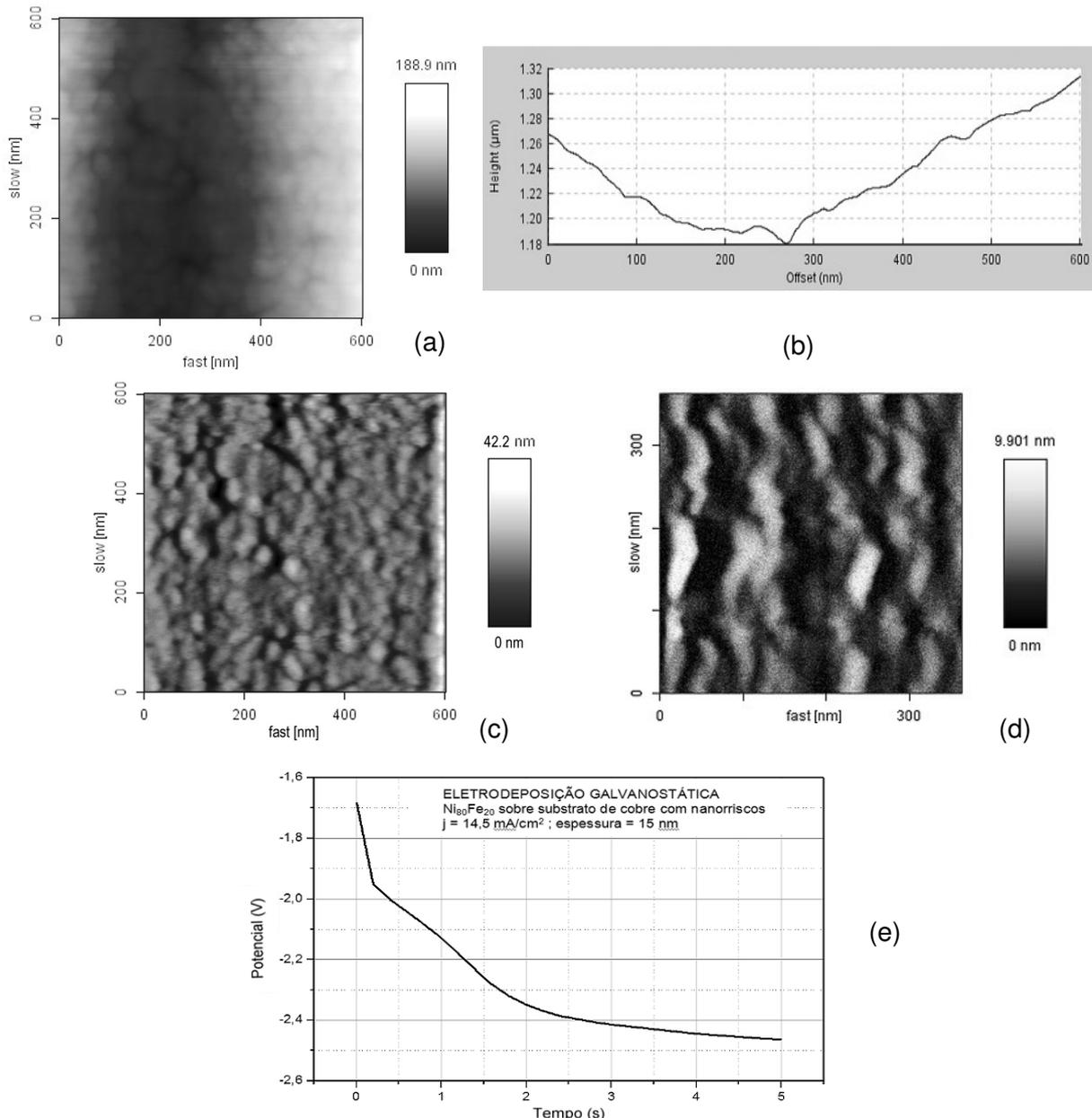


Figura 4.16: Imagens de AFM-NC de filmes de 15nm de permalloy (valor médio) eletrodepositados dentro de nanorriscos aproximadamente “V” em cobre. A direção vertical é longitudinal aos nanorriscos: (a) imagem da 1ª amostra, sem aplicação de nivelamento de imagem (b) perfil transversal típico correspondente (c) mesma região após nivelamento quadrático e (d) imagem de outra amostra, de um dos planos de um mesmo risco, após nivelamento linear da imagem. A imagem da 1ª região foi efetuada com pontas de menor raio de ápex que na 2ª. Nas 2 regiões pode-se observar o crescimento de grãos alongados na mesma direção dos riscos. Em (e) é exibido o gráfico de potencial x tempo da eletrodeposição galvanostática da 1ª amostra.

Escolheu-se a imagem da 1ª região para um maior detalhamento do efeito observado, devido a sua maior precisão em função da ponta mais fina de AFM utilizada, possuindo menor raio no ápex e menor ângulo de abertura, do tipo conhecido como “ultrasharp”. Na 2ª região a imagem foi gerada com uma ponta de MFM que possuía essas dimensões bem maiores e conseqüentemente, menor precisão de imagem. Foram então feitos “zoom” em alguns grãos e efetuadas medidas aproximadas em suas dimensões longitudinal e transversal, já que em alguns casos a coalescência com grãos vizinhos não proporcionou uma medição perfeitamente simétrica. Entretanto os alongamentos dos mesmos são claramente verificados. As imagens correspondentes são mostradas nas Figs. 4.17. e 4.18.

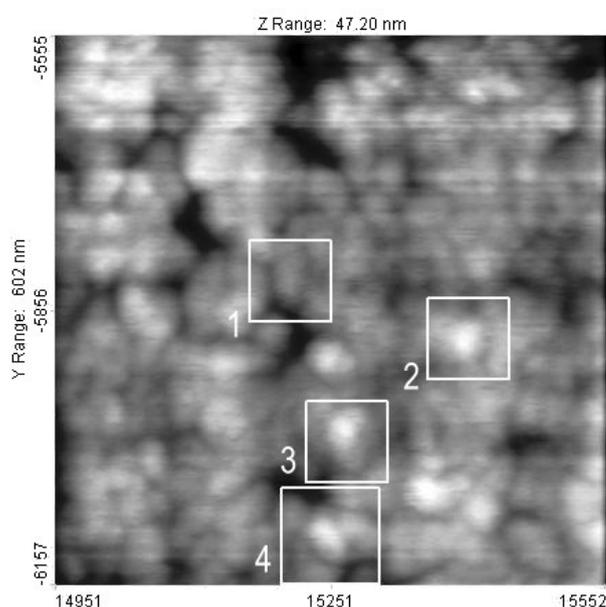
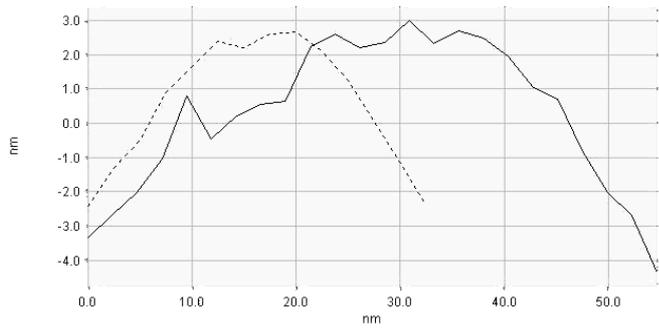


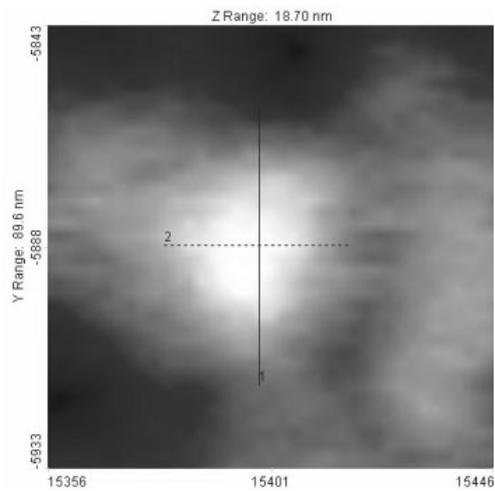
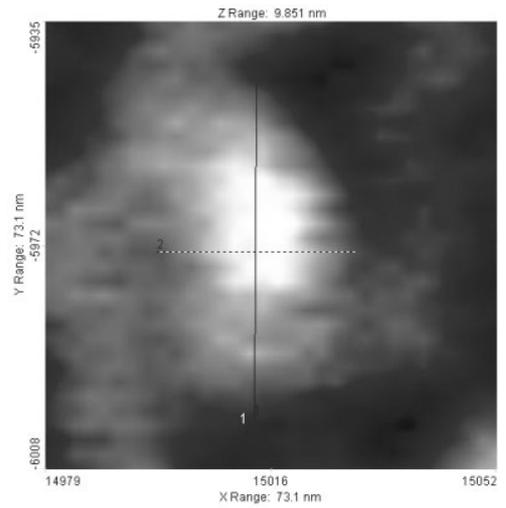
Figura 4.17 : Escolha de grãos típicos para medição de características morfológicas

As imagens em “zoom” de alguns grãos sofreram tratamentos para melhor seu contraste de modo que suas morfologias pudessem ser melhor observadas, sem entretanto influir nos perfis graficados.

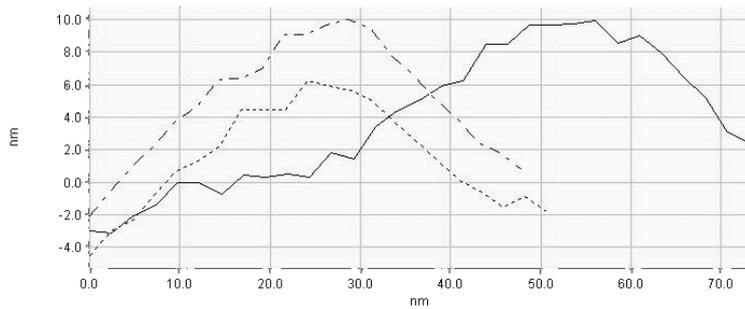
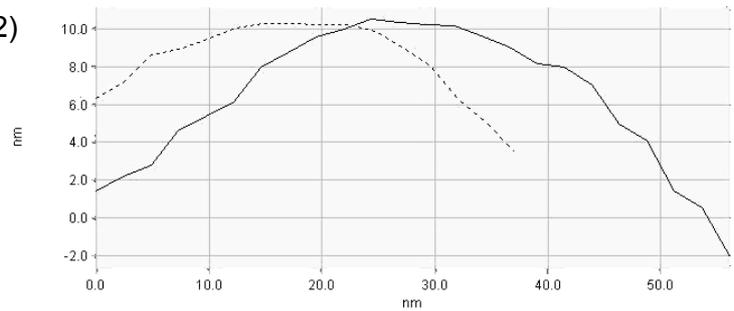
Todos os grãos enfatizados apresentaram variação em sua razão de aspecto lateral. Medidas de seus eixos principais, obtidas a partir de extrapolações grosseiras dos gráficos da Fig 4.18, encontram-se na Tab. 4.2. A razão de aspecto lateral média foi calculada $\approx 3:2$, a título de ilustração.



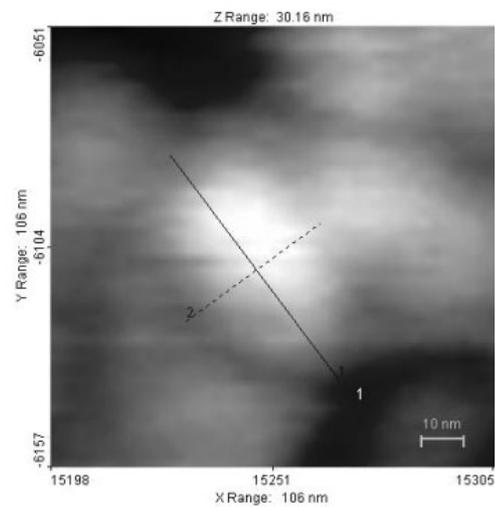
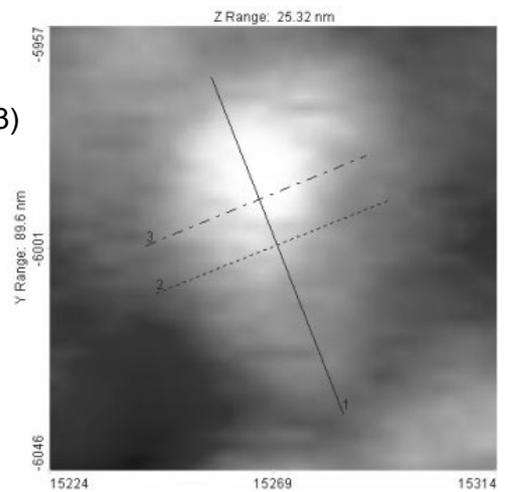
(1)



(2)



(3)



(4)

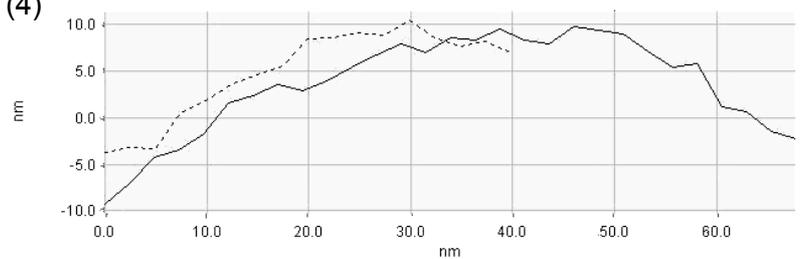


Figura 4.18: Imagens “zoom” dos grãos indicados na Fig 4.17, com seus respectivos perfis nos dois eixos principais. A maioria apresenta o formato aproximado de semi-elipsóides.

Tabela 4.2: Estimativas das dimensões laterais dos grãos selecionados, da Fig 4.18

Grão	Eixo longitudinal (nm)	Eixo transversal (nm)	Razão de Aspecto Lateral
1	55	32	1,72
2	60	40	1,50
3	73	50	1,46
4	70	50	1,40
Média	64,5	43	1,5

Também foram medidas as alturas dos grãos selecionados segundo as direções longitudinal (h_L) e transversal (h_T). Considera-se altura a distância entre a base do semielipsóide e seu topo. Cabe ressaltar que a altura do grão não é necessariamente igual à altura (espessura local) do material depositado, já que pode haver uma camada de material por baixo, devido à coalescência entre os grãos. As alturas foram calculadas nas duas direções principais. Isto tem como objetivo procurar detectar possíveis anisotropias na aproximação entre os grãos em sua coalescência, o que poderia resultar de uma possível anisotropia superficial da densidade de formação dos núcleos de crescimento (Fig. 4.19), que também se formariam com mais densidade na direção do campo elétrico (ou seu gradiente de campo?) local, induzido pela inclinação dos planos dos riscos (seção 4.2). Suas respectivas médias foram calculadas como $h_L \approx 13\text{nm}$ e $h_T \approx 9\text{nm}$. Os valores correspondentes encontram-se na Tab. 4.3.

Tabela 4.3: Estimativas das alturas dos grãos selecionados, medidas segundo o eixo longitudinal (h_L) e transversal (h_T); da Fig 4.18

Grão	h_L (nm)	h_T (nm)
1	7	5
2	12	6
3	13	12
4	20	13
Média	13	9

4.3.1.3. Discussão

As observações morfológicas por AFM detectaram a ocorrência de 3 efeitos principais e concomitantes:

a) alteração da razão de aspecto lateral dos grãos cristalinos dos filmes eletrodepositados, ficando os grãos mais alongados na direção longitudinal dos riscos, ou, equivalentemente, os grãos são mais encurtados na direção transversal aos riscos. Esta segunda maneira de ver será considerada mais adequada, como será visto mais abaixo.

b) alinhamento da maioria dos grãos, com seu eixo maior seguindo a direção longitudinal dos riscos. A ligeira inclinação observada em alguns grãos (p.ex. 3 e 4, nas Figs. 4.17 e 4.18) pode estar associada a diminutas variações locais na inclinação do substrato. Sendo a riscagem efetuada pelos grãos de diamante existentes na pasta de polimento, o controle dos parâmetros não pode ser 100% garantido, mesmo porque nem todas as partículas da pasta possuem as mesmas dimensões. Há uma dispersão, maior ou menor, de acordo com a qualidade da pasta utilizada. É possível, p.ex., a ação de partículas de diamante menores que o tamanho nominal, as quais poderiam seguir trajetórias menos retilíneas que as maiores, já que estariam rolando entre estas e o substrato, possuindo assim uma dinâmica particular. Outra possibilidade não excludente seria o choque de grãos maiores de diamante com tais partículas menores, que possam porventura haver momentaneamente se incrustado no substrato, causando assim pequenos desvios nos riscos. Se o polimento for finalizado neste instante, tais desvios não terão a chance de serem corrigidos em uma próxima passada de uma partícula maior. Melhores uniformidades poderiam ser conseguidas fazendo a riscagem individual de cada grão com uma ponta de AFM de diamante, p.ex.. Por outro lado, apenas com AFM seria inviável, ou mesmo impossível, riscar toda a superfície de um substrato de dimensões milimétricas com riscos continuados. Propõe-se que a eficácia deste procedimento seja averiguada em trabalhos futuros (ver Cap. 5). O comprimento máximo de um risco contínuo obtido com os AFM's disponíveis no laboratório de trabalho é de 0,1 mm (100 μ m). Técnicas de litografia de feixe de elétrons também poderão ser posteriormente avaliadas como candidatas para a formação de riscos diédricos mais perfeitos, na medida que se consiga um maior acesso a sua utilização.

c) maior aproximação lateral dos grãos coalescentes na direção de seus eixos menores, ou seja, transversalmente aos riscos. Isto se deduz da comparação entre os valores das alturas dos grãos medidos nas direções De seus eixos longitudinal e transversal, sendo a 2ª menor que a 1ª (Tab. 4.3).

A hipótese aqui levantada é de que todos estes efeitos sejam uma consequência direta do alinhamento das linhas de campo elétrico locais transversalmente aos riscos, conforme deduzido no estudo feito na seção 4.2. Sendo assim, o alongamento na direção longitudinal aos riscos seria melhor interpretado

como um encurtamento na direção das linhas de campo (transversal aos riscos). Este campo elétrico local, ou talvez seu gradiente, sendo ambos paralelos entre si e tangentes à superfície dos planos formadores dos riscos, pelo menos em suas regiões mais afastadas das respectivas bordas (arestas) estariam induzindo uma tendência de densificação tanto dos núcleos de formação (seção 2.3.4) quanto da fisissorção dos adátomos à superfície do catodo durante os primeiros estágios da eletrodeposição e logo em seguida advindo sua incorporação ao grão em formação (Fig. 4.19). Esta densificação de material depositado deve ainda se associar a um aumento das tensões residuais no filme depositado, na direção do encurtamento dos grãos, permanecendo após a despolarização.

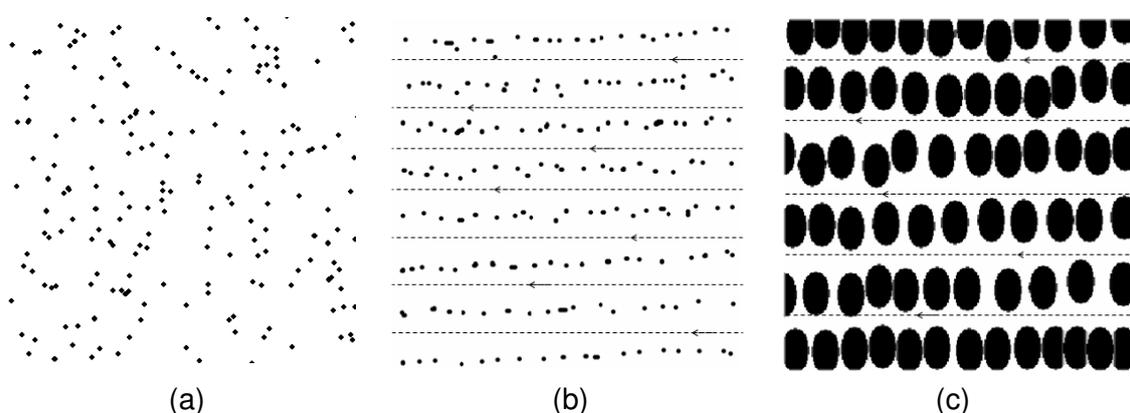


Figura 4.19: Esquema proposto do comportamento da nucleação e crescimento do eletrodeposito: (a) nucleação aleatória sem campo elétrico paralelo à superfície do catodo; (b) nucleação com campo elétrico paralelo, representado pelo tracejado e (c) crescimento dos grãos no caso (b). É sugerida uma densificação dos núcleos na direção das linhas de campo, com o conseqüente encurtamento e aproximação dos grãos nesta direção.

Para reforçar esta hipótese produziu-se um filme de 5nm de permalloy sobre o mesmo tipo de substrato, adicionando-se agora 16 mM de sacarina ácida à solução. Sendo a sacarina um agente liberador de tensões (item 2.3.7.1), seria de se esperar uma diminuição na intensidade do efeito de encurtamento transversal. A imagem de AFM correspondente dos grãos crescidos nestas condições pode ser vista na Fig. 4.20. Observa-se aí, de fato, uma diminuição sensível na variação da razão de aspecto dos grãos como também da densificação do acoplamento por coalescência na direção das linhas do campo elétrico induzido localmente pelos riscos.

Entretanto se manteve um bom alinhamento dos grãos no sentido longitudinal aos riscos. Este fato requer então um maior aprofundamento das possíveis razões associadas ao alinhamento verificado na Fig. 4.20. Ao se observar mais atentamente o perfil local típico de um risco, como o exibido na Fig. 4.12b, verifica-se que dentro de um mesmo plano de um risco, podem haver riscos secundários bem menores. Tais riscos podem funcionar como sítios de fixação para os adátomos, inicialmente fisissorvidos fracamente e ainda em movimento pela superfície, dando origem a

sementes de nucleação. Como estes riscos secundários possuem um bom alinhamento também longitudinal aos riscos maiores e se estendem por comprimentos bem superiores às dimensões dos grãos individuais, estes cresceriam também alinhados na direção destes “sub-riscos”. O mesmo ocorre no caso de riscos menores isolados. O campo elétrico, conseqüentemente, atuaria mais no alinhamento dos eixos dos grãos que possuam contorno elipsoidal, ou seja, encurtamento na direção das linhas de campo.

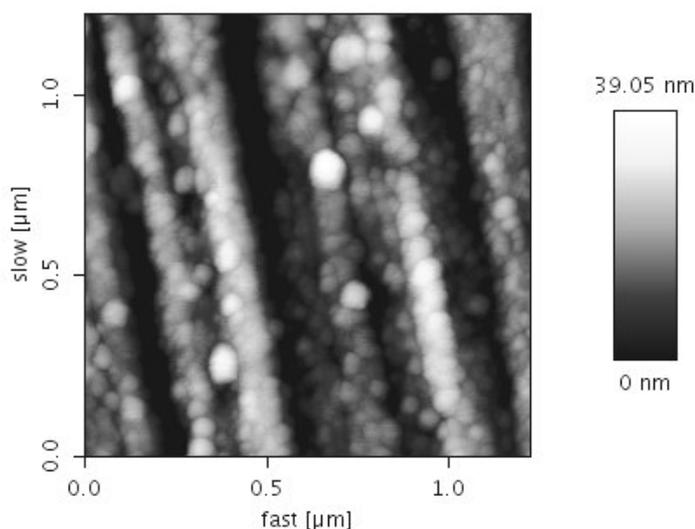


Figura 4.20: Imagem topográfica obtida por AFM-NC de filme de 5nm de permalloy eletrodepositado sobre catodo de cobre nanorriscado. A solução foi adicionada de 16 mM de sacarina, diminuindo tensões residuais associadas aos campos elétricos locais induzidos pela nanorriscagem. Observa-se uma grande diminuição na alteração da razão de aspecto dos grãos observada na Fig. 4.16.

A verificação de tais hipóteses poderá ser melhor efetuada em trabalhos futuros (Cap. 5) através da observação “in-situ” dos estágios iniciais de nucleação, utilizando um microscópio de varredura de tunelamento, (STM in situ, ou ECSTM: Electrochemical Scanning Tunneling Microscope). Exceções devem ocorrer próximo às arestas dos riscos, tanto nas de abertura positiva (arestas profundas) quanto nas negativas (arestas de topo) pois os campos atuantes em um plano inclinado já passam nessa regiões a sofrer influência de outro plano adjacente, mais próximo.

4.3.2. ANÁLISE MAGNÉTICA

4.3.2.1. Medição dos Ciclos de Histerese Planares

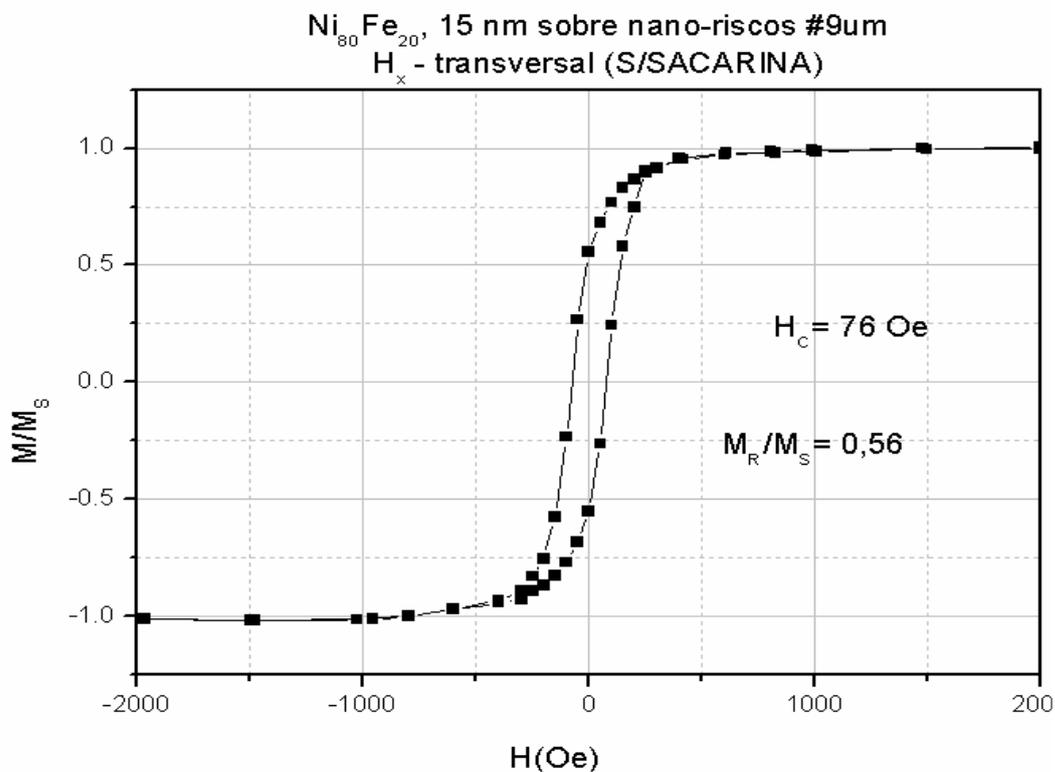
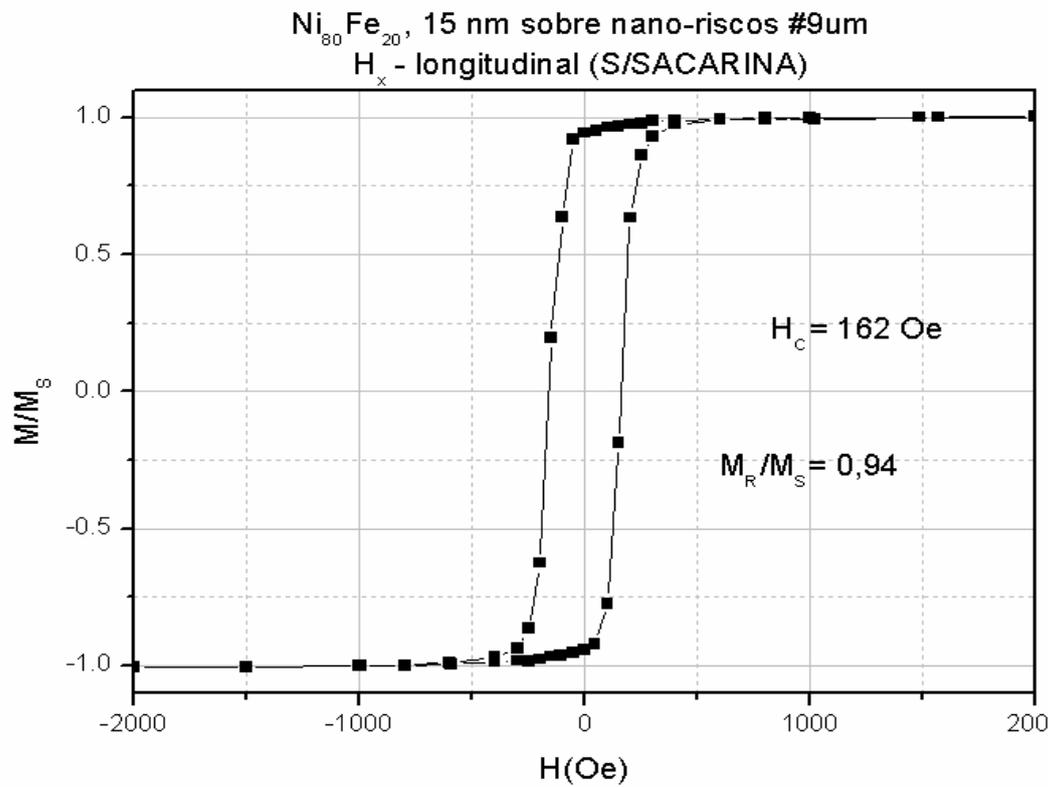


Figura 4.21 : Ciclos de histerese planares de um filme fino de 15 nm de permalloy eletrodepositado sobre nanorriscos paralelos de alta densidade produzidos em cobre eletropolido em passos múltiplos (5x60s): (acima) H longitudinal aos riscos e (abaixo) H transversal.

Tabela 4.4.: Valores de coercividade e remanência planares de um filme de 15nm de permalloy eletrodepositado sobre nannoriscos em cobre, obtidos com campo aplicado longitudinal e transversalmente às direções dos riscos

Direção de H	Hc (Oe)	Mr/Ms
longitudinal	162	0,94
transversal	76	0,56

Observando os valores característicos de ambos os ciclos, conclui-se claramente que o riscamento induz uma direção mais fácil no filme fino de permalloy na direção dos riscos. O valor de Hc na direção fácil é maior, a atinge mais que o dobro do obtido para a direção transversal, mais dura. O fato de ser maior era de se esperar a partir das observações da seção 4.3.1, já que os grãos semielípticos estando alinhados na direção dos riscos, precisam de mais energia para reverter seus momentos internos quando os mesmos estão alinhados na direção de seu eixo maior do que no menor. Além disso, como será visto nas imagens de MFM, os riscos ainda induzem faixas magnéticas em sua direção que provocam uma maior coercividade do material nesta direção. Ambos os fatores em conjunto podem explicar a magnitude da razão encontrada.

Os valores de Mr/Ms , também conhecidos com “squareness” (que poderia ser traduzido como perpendicularidade dos ciclos) geralmente aparecem como inversamente associados ao valor do campo de saturação, Hs, que não aparecem suficientemente nítidos nos ciclos levantados. Isto reforçaria o maior endurecimento na direção transversal, onde seria necessário mais energia para alinhar os momentos elementares dos grãos semielípticos.

As simulações micromagnéticas realizadas a seguir e as imagens de MFM obtidas no item 4.3.2.3, trarão mais subsídios para um melhor entendimento do comportamento observado nos ciclos de histerese.

4.3.2.2. Simulações Micromagnéticas

A imagem topográfica obtida por AFM vista na Fig 4.16c foi utilizada no programa OOMMF [50] como máscara para simular a variação da magnetização em

uma região típica de um filme de permalloy de 15 nm de espessura eletrodepositado sobre nanoriscos paralelos produzidos pelo polimento unidirecional com pasta de diamante de 9 μm , sobre cobre multieletropolido (seções 4.1 e 4.2). Desta forma, esta simulação considerará apenas a influência do estreitamento dos grãos na direção transversal ao risco e o alinhamento de seus eixos maiores na direção longitudinal.

Os experimentos de simulação foram análogos aos efetuados no Cap. 3, entre os mesmos limites (-2000 Oe; 2000 Oe), obtendo-se imagens nos seguintes valores de campo magnético aplicados: $H(\text{Oe})$: (0; 50; 100; 150; 200; 400; 0; -50; -100; -150; -200; -400). Entretanto, foram executados dois experimentos: um com o campo aplicado longitudinalmente aos riscos e outro transversalmente. O software OOMMF [50], permitiu obter as imagens da simulação da conformação de magnetização vistas nas Figs. 4.22 a 4.25 . Pode-se observar tanto no caso longitudinal quanto no transversal, a formação que grandes domínios que se movimentam (movimentação de paredes) durante a variação de H , seja crescendo no sentido positivo, ou inversamente. Entretanto observando com mais detalhe, tais grandes domínios são na verdade grupos de grãos, com magnetizações individuais bem definidas, que interagem e acoplam magneticamente entre si, diminuindo assim a energia de troca local.

Sendo os grãos em sua maioria alongados e semielipsoidais, possuem uma anisotropia de forma que acompanhará as direções de seus eixos geométricos. Por razões energéticas (Fig. 2.1), em um elemento alongado, particularmente num elipsóide, o eixo fácil coincide com seu eixo geométrico maior. Como seus eixos maiores encontram-se alinhados em sua maior parte na mesma direção, tal acoplamento tende a ocorrer com mais intensidade à medida que o campo fornece a energia extra necessária para alinhar os momentos inicialmente dentro de cada grão na direção do campo correspondente, dependendo do caso. Logo em seguida este efeito se propagam para os grãos vizinhos e em grandes extensões. Tanto o alongamento quanto o alinhamento dos grãos explicam, em grande parte, os formatos dos ciclos de histerese vistos na Fig. 4.21.

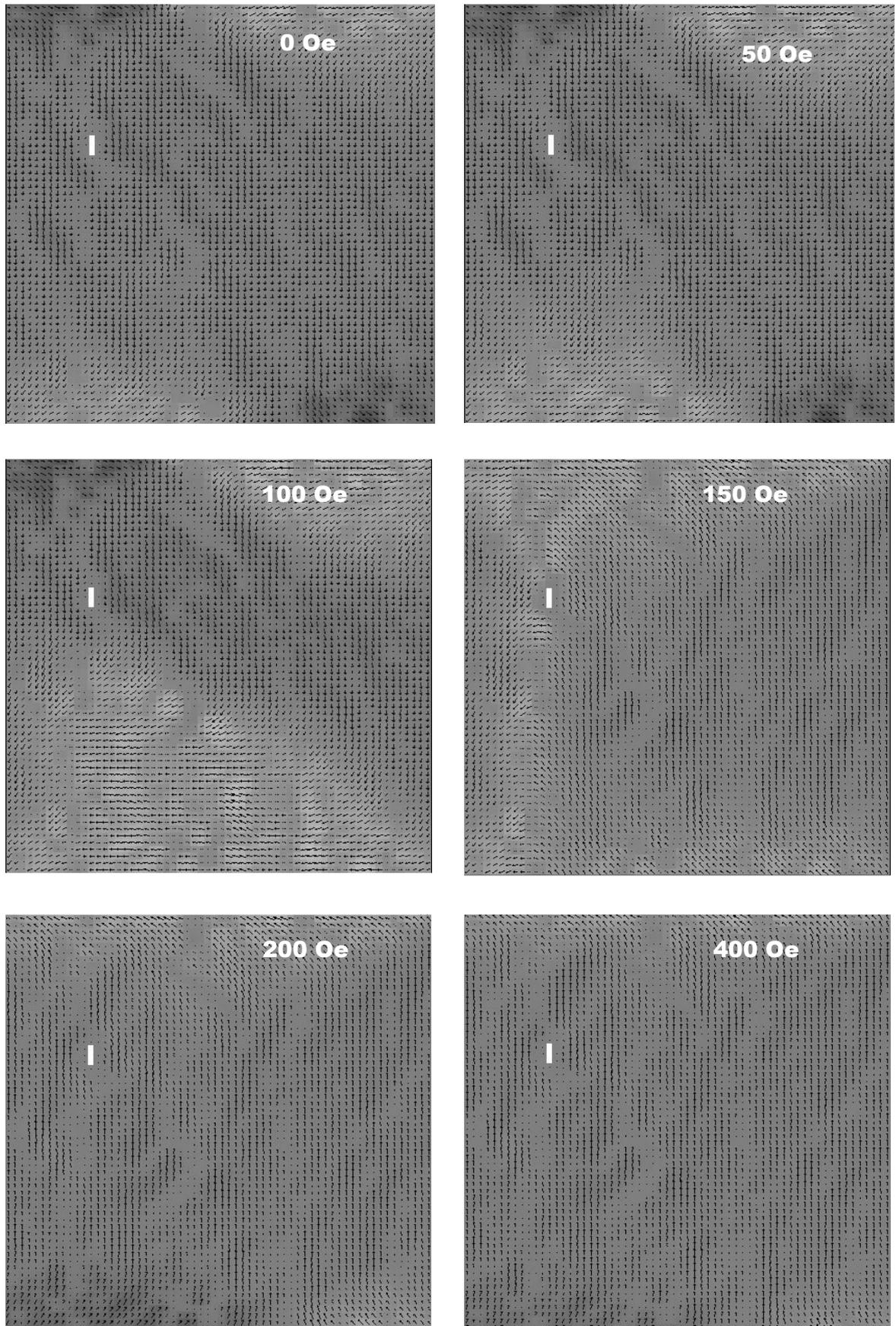


Figura 4.22: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFM de 15nm de permalloy em um nanorrisco de cobre, com H longitudinal ao risco. Os valores de H variam em torno da 1ª reversão de magnetização (- +) no ciclo de cima na Fig. 4.21.

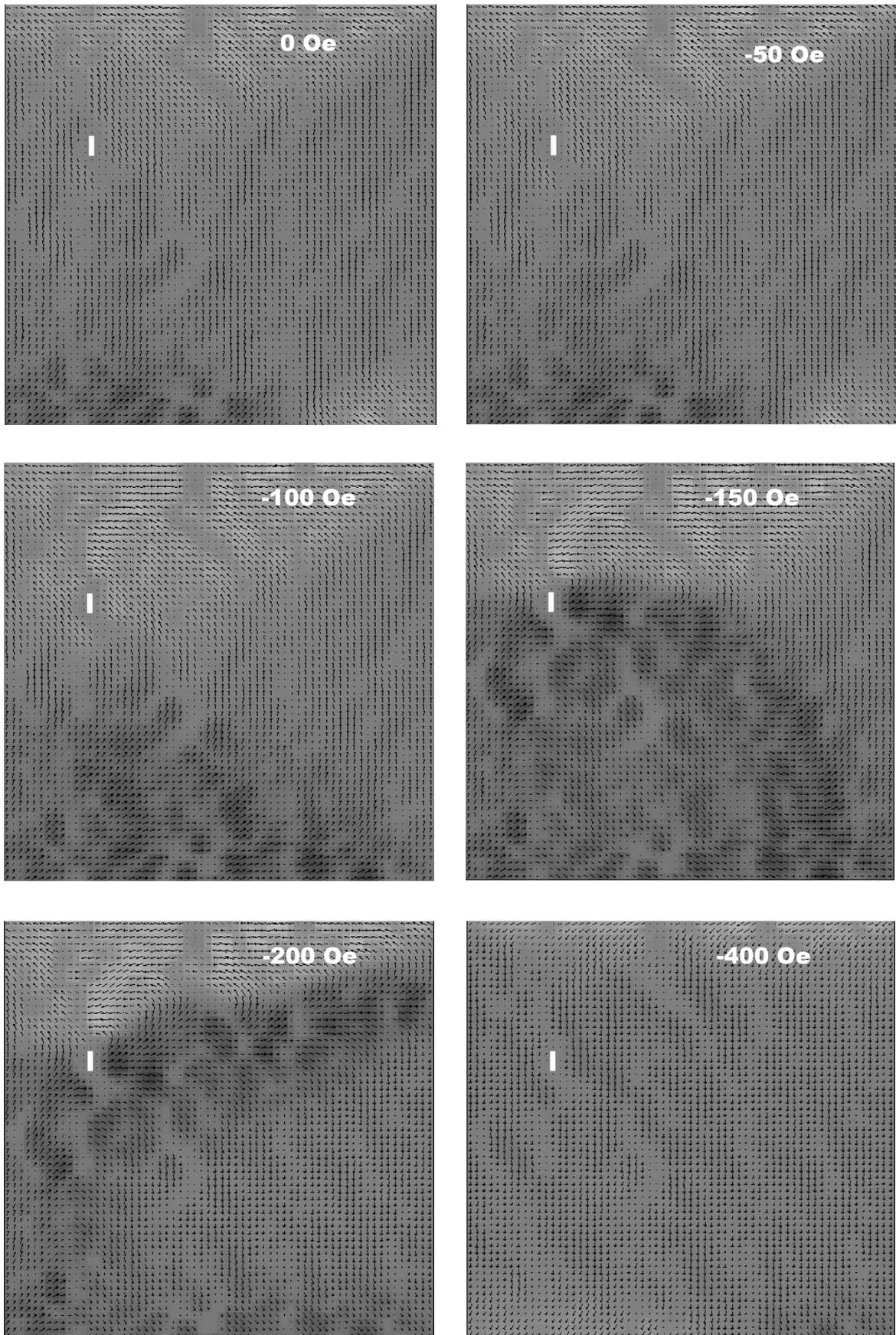


Figura 4.23: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFFM de 15nm de permalloy em um nanorisco de cobre, com H longitudinal ao risco. Os valores de H variam em torno da 2ª reversão de magnetização (+ -) no ciclo de cima na Fig. 4.21.

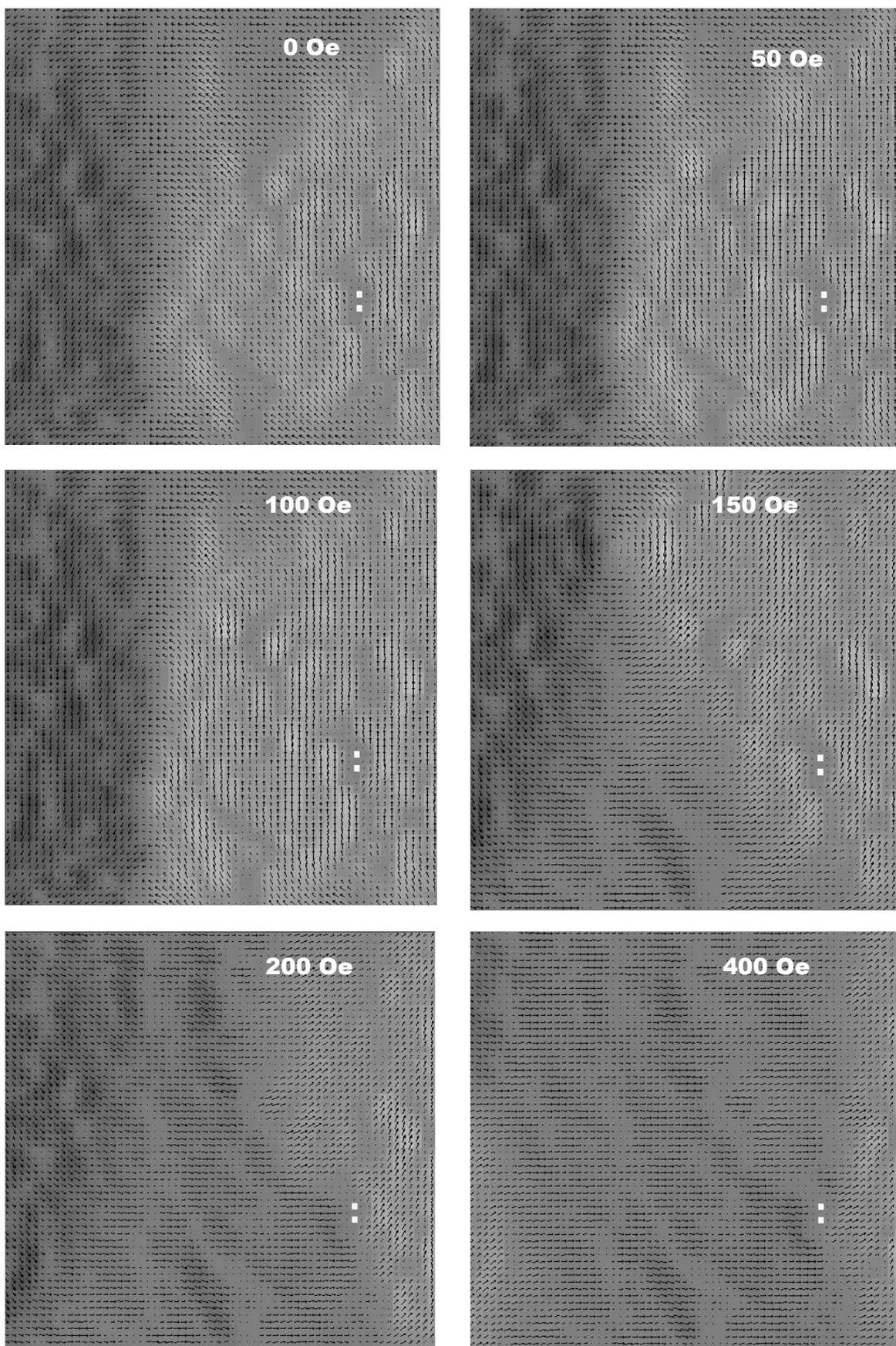


Figura 4.24: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFFM de 15nm de permalloy em um nanorisco de cobre, com H longitudinal ao risco. Os valores de H variam em torno da 1ª reversão de magnetização (- +) no ciclo de baixo na Fig. 4.21.

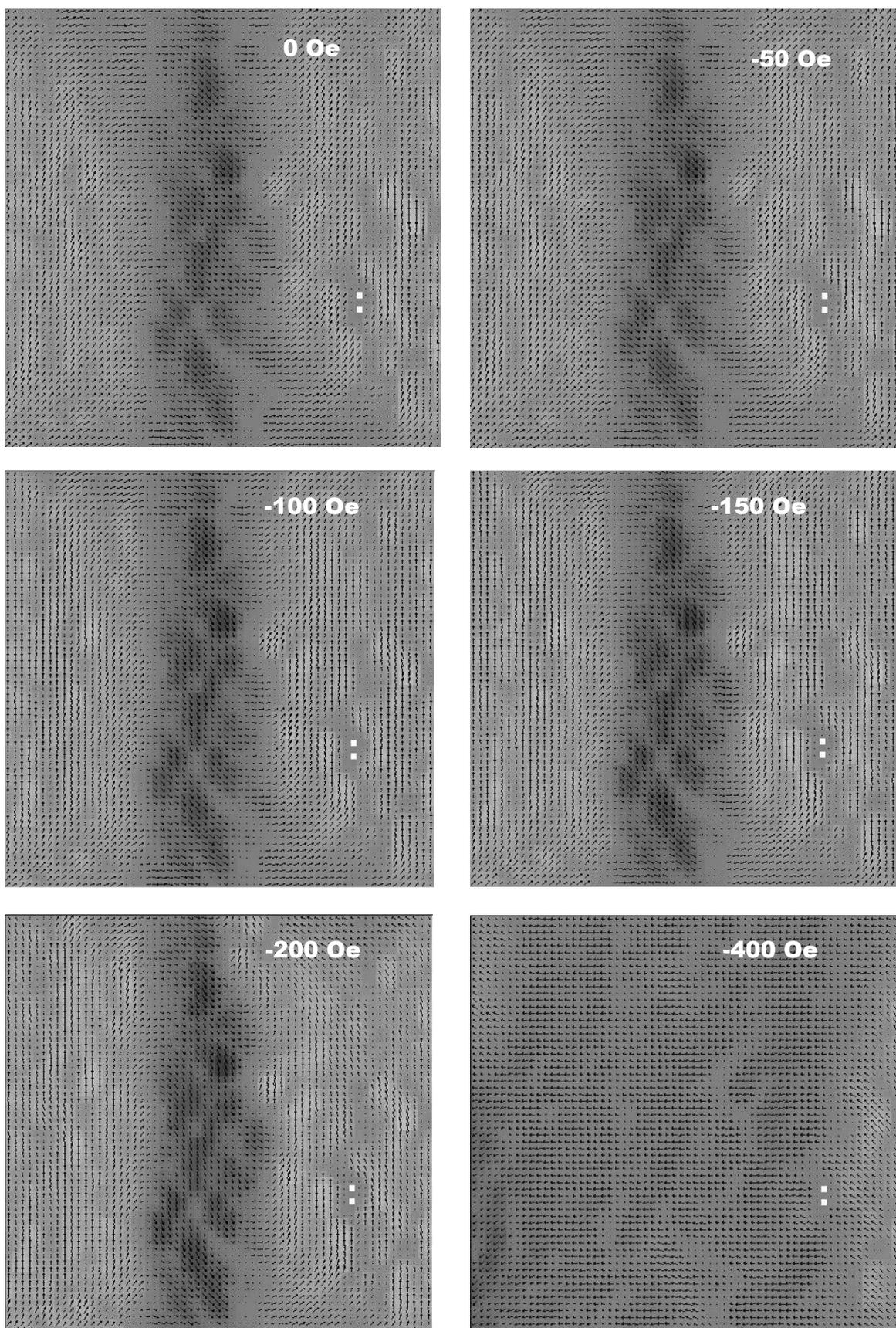


Figura 4.25: Estados de magnetização (simulações OOMMF) em um FFM de 15nm de permalloy em um nanorrisco de cobre, com H longitudinal ao risco. Os valores de H variam em torno da 2ª reversão de magnetização (+ -) no ciclo de baixo na Fig. 4.21.

4.3.2.3. Imagens de MFM

Foram feitas duas imagens de MFM e uma topográfica de uma mesma área de uma amostra de 15 nm de permalloy eletrodepositado sobre cobre com nanorriscos paralelos, exibidas na Fig. 4.27 . Nesta figura são apresentadas imagens de uma região de 2050x2050 nm² (esquerda) e as do aumento digital de uma parte sua com 669x669 nm² (direita). Cada imagem de MFM foi obtida com a ponta magnetizada no mesmo sentido mas forçando a magnetização da amostra em sentidos opostos, utilizando um ímã permanente em sentidos contrários, paralelo e antiparalelo aos riscos, respectivamente, como no capítulo 3. A anomalia topográfica observada no canto superior direito das imagens foi propositadamente utilizada como referência para ajustar as imagens de MFM, garantindo que correspondam à mesma posição topográfica. Isto porque ao se levantar a ponta para magnetizar a amostra, foi observado o deslocamento de uns poucos micrômetros, suficiente para influenciar na escala de observação em questão.

Como ocorreu no Cap. 3, as agulhas de MFM utilizadas se mostraram de baixa precisão no que se refere à imagem topográfica, a qual porém serve ao propósito de localização e observação das inclinações locais causadas pelos riscos . Entretanto, as imagens de MFM mostraram diferentes contrastes magnéticos ao se comparar as aquelas de magnetização oposta.

Através destas imagens observa-se a existência de longas faixas de magnetização no sentido dos riscos, aparentemente independentes dos grãos individuais. Isto sugeriria um efeito concorrente ao constatado nas análises topográficas nanoscópicas explanadas na seção 4.3.1. Este comportamento seria associado à ondulação, de perfil triangular, da parte do filme que é 2D-contínua e fica situada abaixo dos topos dos semielipsóides, formada como consequência do amoldamento do material depositado à topografia do riscamento. Uma idealização gráfica disto é mostrada na Fig. 4.26, abaixo.



Figura 4.26: Esquema idealizado de um filme fino de permalloy, com 15 nm de espessura, com grãos semielipsoidais coalescentes, exibindo a camada contínua de material que se forma por baixo dos topos dos grãos.

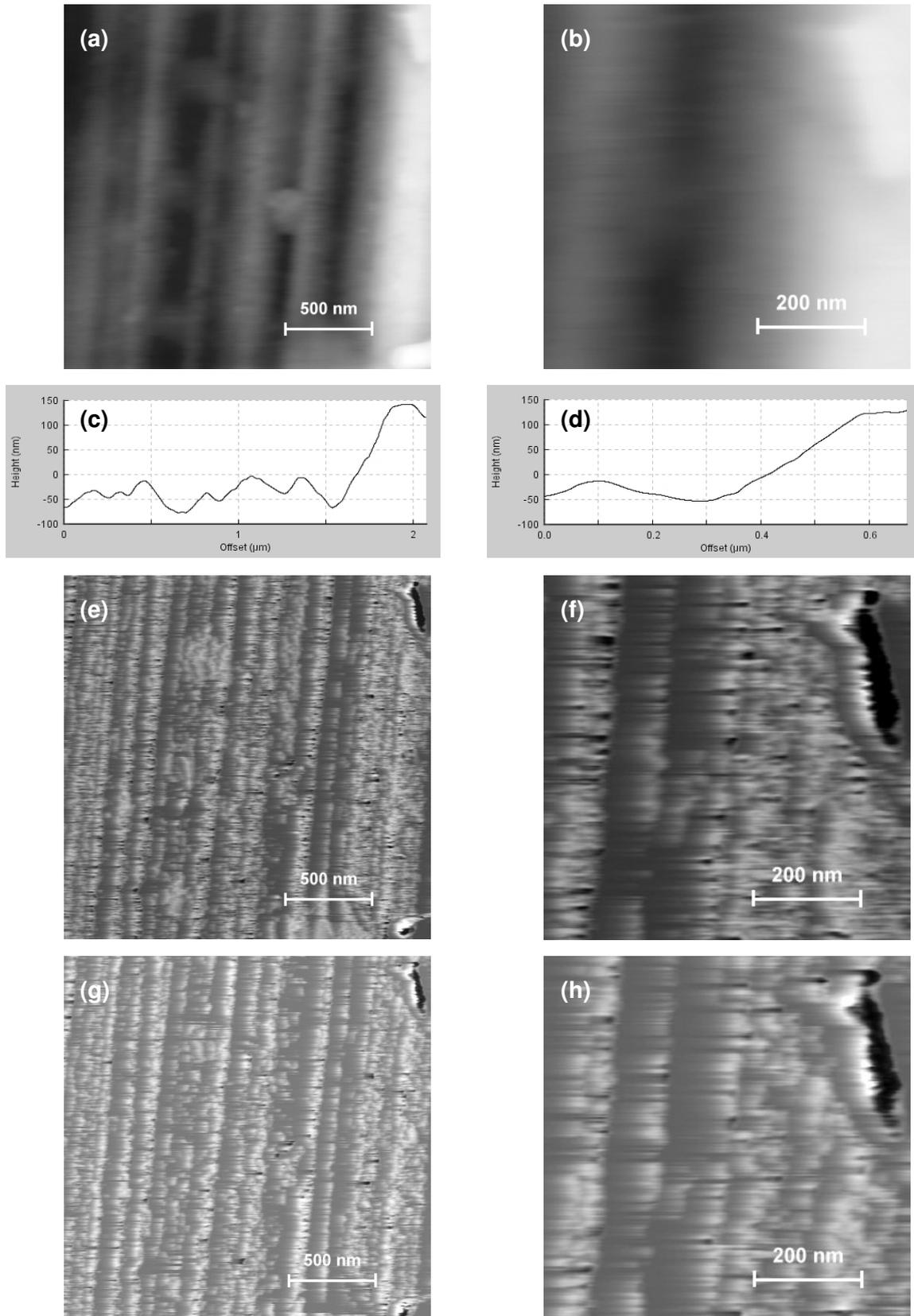


Figura 4.27: Imagens de AFM-NC (a,b) e MFM (e-h) de áreas de 2050x2050 nm² (col. esq.) e 669x669 nm² (dir.). (c) e (d) são perfis topográficos típicos correspondentes. (e) e (f) são imagens MFM obtidas com ponta e amostra magnetizadas paralelamente; (g) e (h) antiparalelamente.

Nas imagens obtidas acima, a constatação de que se conseguiu o contraste magnético foi através da comparação de duas imagens efetuadas na mesma região de uma mesma amostra, cada uma correspondendo a um sentido diferente do campo externo aplicado. Entretanto este procedimento pode encontrar alguns obstáculos que se pode ou não conseguir contornar:

a) Como mencionado, o ato de levantar o cabeçote de varredura para a se magnetizar a amostra (ou a ponta), causa o deslocamento de uns poucos μm na nova imagem. Uma tentativa de minimizar este fato é efetuar as varreduras em uma área maior e também com resolução maior. A partir destas imagens obtém-se a região de interseção através de programas processadores de imagem adequados. Tais “softwares” também devem possibilitar a obtenção de aumentos digitais (“zoom”), incluindo aquelas com tratamentos de interpolação, que aumentam a nitidez e possibilitam obter aumentos ainda maiores, até certos limites. Pode-se assim, por exemplo, varrer 2048 linhas, cada uma com 2048 pixels ou pontos de medição em uma área maior da amostra e se obter uma interseção de 1000x1000 pixels. Isto é uma possível solução e foi utilizada para obter as imagens de MFM da Fig. 4.27. Este procedimento implicou em um tempo maior de obtenção de cada imagem. No exemplo em questão, o tempo aumentou 16x em relação a imagens de 512x512 pixels, mantendo a mesma freqüência de varredura (linhas/s). Um segundo problema, associado poderá então ocorrer:

b) Principalmente quando a ponta utilizada não é de alta precisão, ao se aumentar a área de varredura poderá se observar uma perda de acurácia nas imagens de “zoom” digital, especialmente de topografia, além daquela associada às dimensões da ponta utilizada. Manter a mesma freqüência de varredura e aumentar n x a dimensão lateral de varredura, acarretará um aumento equivalente também na velocidade de varredura ($\mu\text{m/s}$). Ao varrer muito rápido a amostra, a qualidade da imagem poderá diminuir, pois o ajuste dos parâmetros de controle em malha fechada (“P.I.D. closed loop control”) do equipamento poderá não acompanhar a leitura dos dados da superfície. Por outro lado, se observou que abaixar demais a velocidade poderá diminuir a relação sinal-ruído, também empobrecendo a imagem final.

c) Há ainda o caso trivial, onde se deseja observar a amostra “as prepared” e não se pode aplicar qualquer campo antes de sua observação.

O ideal é quando se consegue uma boa imagem da área que se deseja estudar, ou no máximo no dobro de dimensão lateral. Porém, pelas razões descritas acima, não se consegue ou não é adequado comparar duas áreas iguais magnetizadas diferentemente.

Entretanto, pode-se assegurar que uma imagem é de contraste magnético de outro modo. Isto pode ser feito através da comparação entre as imagens de topografia, do contraste de fase obtida na varredura de topografia e a imagem de AFM, ou seja, a de contraste de fase obtida na 2ª varredura (volta). Cabe lembrar que esta última é efetuada a uma distância z da amostra longe o suficiente para não se ter mais a influência das interações atômicas de curto alcance, que produzem a imagem de topografia, porém que ainda possibilitem uma boa interação com as forças magnéticas, que são de mais longo alcance. Na Fig. 4.28 e 4.29 estão as imagens referidas mais a topografia em 3D, de uma área de $323 \times 323 \text{ nm}^2$ dentro de um plano de um risco da mesma amostra da Fig.4.16c. Elas não receberam quaisquer tratamentos para redução de ruídos.

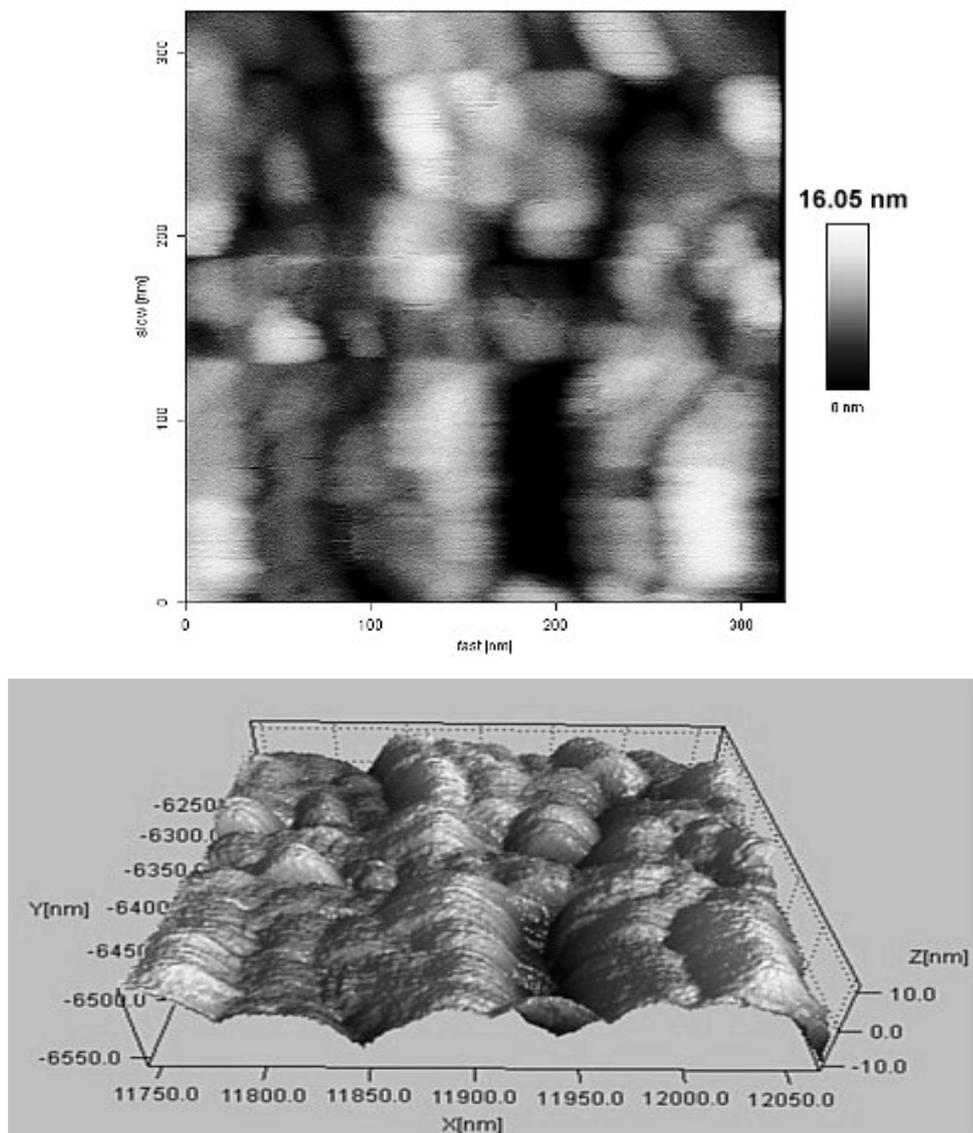


Figura 4.28 Imagem topográfica AFM e sua visão 3D de uma região de $323 \times 323 \text{ nm}^2$ de permalloy eletrodepositado sobre um dos planos de um risco em cobre.

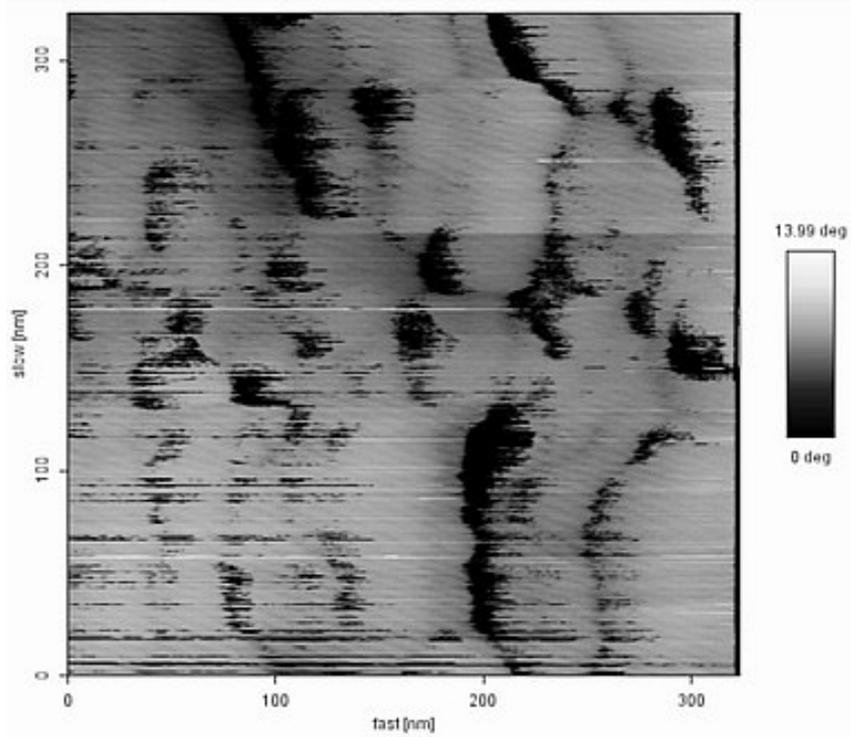
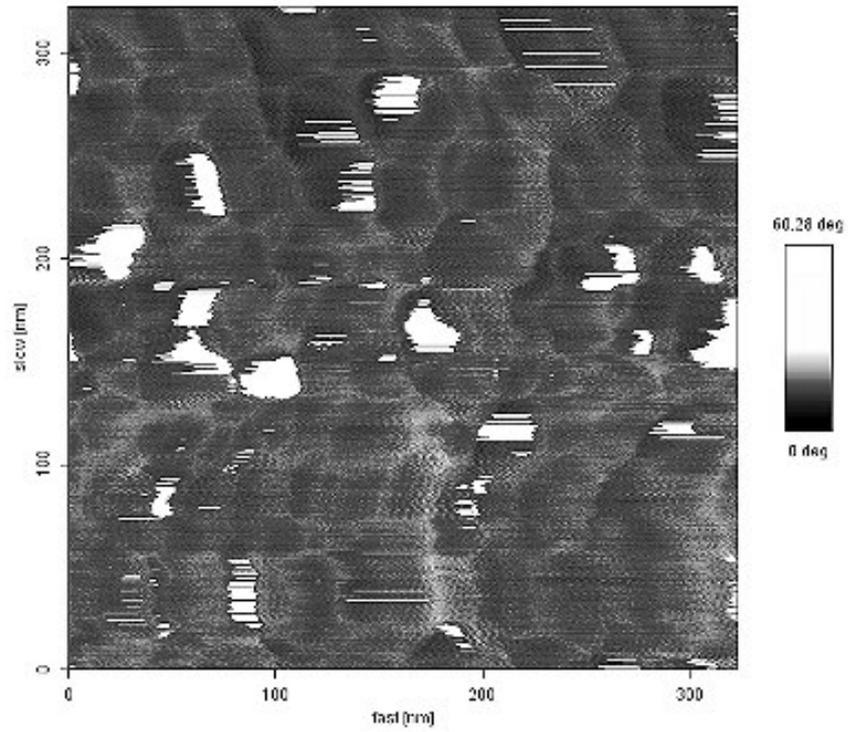


Figura 4.29: Imagens de Contraste de Fase correspondentes à topografia observada na Fig. 4.28: (a-acima) contraste de fase da varredura topográfica - AFM e (b-abixo) contraste de fase a 40 nm de distância - MFM, no estado virgem de magnetização ("as prepared"). A ponta foi magnetizada paralela à amostra, no sentido de seu eixo +y.

Comparando os dois contrastes de fase observados na Fig. 4.29, pode-se verificar que ambos, apesar de mostrarem grande influência das estruturas topográficas da superfície, possuem entretanto origens distintas. É fundamental notar que a imagem obtida a uma distância maior (40 nm) não é simplesmente o resultado das mesmas interações que geraram a imagem próxima, só que enfraquecidas ao serem detectadas a maior distância. De imediato, a imagem de contraste próximo de fase é caracterizada por áreas de tons claríssimos de maior defasagem de sinal, contra um maior acompanhamento de fase no restante na amostra (tons mais escuros, associados à topografia), exceto em linhas muito relacionadas aos contornos dos grãos. Enquanto isso a imagem de contraste de fase mais distante (40 nm) é marcada por interações que se mostram em sua maior parte defasadas com a ponta (tons claros) com algumas regiões que sobressaem apenas pelos tons bem escuros, ou seja, ponta e amostra em fase, bem distintas daquelas da primeira imagem. A esta distância, uma ponta não magnética já não detecta praticamente sinal algum proveniente da topografia. Esta comparação leva à conclusão que a segunda imagem se deve então às únicas forças de longa distância existentes que seriam as magnéticas.

Na Fig. 4.30 construiu-se uma sobreposição ponderada da imagem de MFM (Fig. 4.29b) sobre a de topografia (Fig.4.28a), de forma a facilitar a observação dos contrastes magnéticos verificados em regiões de certos grãos. Os contrastes mais escuros na Fig. 4.29b e transportados para a Fig. 4.30 são aqueles onde as magnetizações da ponta e amostra encontram-se em fase, e vice-versa.

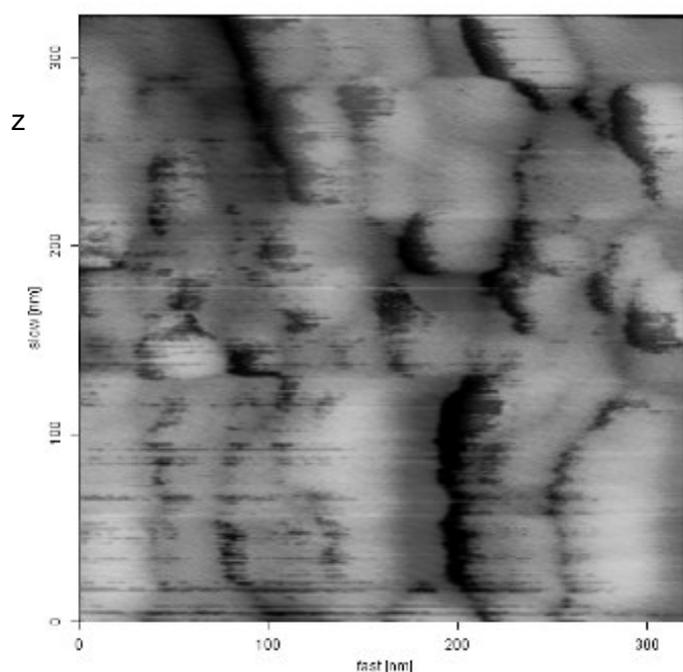


Figura 4.30: Imagem resultante da sobreposição entre o contraste magnético e topografia das Figs. 4.29b e 4.28^a, respectivamente.

A adequação observada dos contrastes de MFM às estruturas topográficas, no caso os grãos do filme é coerente com o que ocorre normalmente quando se trata de elementos de formas bem definidas como retângulos, círculos, elipses etc. As possíveis configurações de magnetização destes elementos têm sido bastante estudadas, tanto em dimensões micrométricas quanto nanométricas [13].

Entre os parâmetros que influem na magnetização de equilíbrio de tais estruturas [13] estão suas dimensões, o sentido de seu eixo fácil, e os comprimentos de troca do campo desmagnetizante (“stray field”), $L_{tr,D}=(A/K_D)^{1/2}$, relacionado com a largura estimada das paredes (de Bloch) e comprimentos de troca da anisotropia $L_{tr,an}=A/K_u)^{1/2}$, onde A é a rigidez de troca, K_D a constante de energia do campo desmagnetizante e K_u a constante de anisotropia, conforme vistos na seção 2.1.

A partir da imagem magnética da Fig. 4.29b e sua sobreposição na Fig. 4.30, observa-se que a maior parte dos grãos de permalloy encontra-se em um estado de magnetização com dois domínios preponderantes, semelhante ao esquema da Fig. 4.31 para uma estrutura de contorno elíptico:

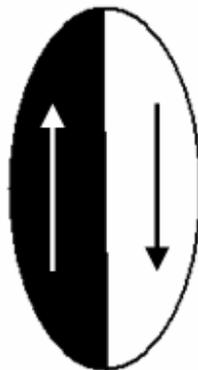


Figura 4.31: Esquema do estado observado de magnetização em 2 domínios dos grãos alongados, aproximadamente semielipsoidais, do eletrodepósito de 15nm de permalloy sobre cobre nanorriscado, como sugere a Fig. 4.29.

Este estado pode ocorrer para materiais magneticamente macios, onde a razão $Q=K_u/K_D \ll 1$ e nas dimensões em questão. A razão Q é conhecida como anisotropia relativa [13].

Cabe ressaltar que apesar da composição atômica do permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$) ser ajustada visando zerar a constante de anisotropia K_u , isto nunca ocorre exatamente, permanecendo, na prática, sempre um valor não nulo, porém bastante pequeno em relação a K_D .

As imagens de MFM confirmam também as previsões teóricas que a anisotropia uniaxial e portanto o eixo fácil das estruturas individuais coincidem com seu eixo maior, alinhado com a direção da magnetização assim que preparada (“as prepared”), de energia mínima.

Uma extrapolação ideal cabível seria ainda considerar que se uma amostra de 15nm de permalloy eletrodepositado sobre nanorriscos paralelos, possui, assim que preparada (“as prepared”), uma magnetização nula, esta não seria advinda de uma distribuição isotrópica de magnetizações, e sim resultante do equilíbrio entre conjuntos de momentos de domínios paralelos e antiparalelos, correspondentes aos pares compensados de todos os grãos alongados que são, em média, paralelos aos riscos.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Produzir filmes finos nanoestruturados a partir da eletrodeposição sobre catodos especialmente fabricados se mostrou uma alternativa tecnicamente viável, de baixo custo e também bastante fértil em termos das possibilidades de novos estudos e desenvolvimentos futuros.

Os métodos propostos permitiram produzir filmes com nanoestruturação negativa, no caso dos nanoporos, e positiva, pela eletrodeposição sobre as ondulações aproximadamente triangulares formadas pelos nanoriscos. Neste segundo tipo ainda foram constatadas alterações na cristalinidade dos depósitos em escala nanoscópica: os grãos cresceram encurtados e mais aproximados, na direção do campo elétrico induzido pela topografia local.

No caso da deposição eletroquímica sobre nanorredes de cobre, os filmes de permalloy deste trabalho exibiram algumas características semelhantes aos depositados por evaporação direta (sputtering) sobre superfícies porosas de alumina por outros autores. As simulações micromagnéticas baseadas em uma topografia real, exibiram comportamentos locais semelhantes aos previstos teoricamente utilizando modelos ideais. O mais característico foi a indução de domínios nos sítios entre dois poros vizinhos, onde efeitos de confinamento associados à redução de tamanho chegaram a implicar num forte acoplamento dos momentos magnéticos em tais locais. As imagens de MFM obtidas, embora de baixa precisão, também contribuem para esta constatação.

No caso dos FFFM's eletrodepositados sobre os catodos com riscos nanométricos, foi constatada uma considerável anisotropia magnética entre as direções longitudinal e transversal aos riscos, prevista teoricamente pela própria morfologia do depósito. A variação na razão de aspecto dos grãos cristalinos formados sobre os planos dos riscos, assim como o forte alinhamento de seus eixos maiores na direção dos riscos foi interpretada como um efeito associado ao campo elétrico (ou gradiente do campo) induzido pela inclinação dos planos formadores dos riscos. Um aumento da concentração do adsorbato na superfície do catodo, na direção das linhas de campo, estaria gerando tensões internas por ocasião da

formação dos grãos cristalinos, fazendo com que estes sofressem um encurtamento nesta direção. Tal hipótese foi reforçada ao se adicionar uma agente limitador de tensões, no caso a sacarina, o que produziu grãos nos quais não se observava uma variação tão acentuada em sua razão de aspecto, na baixa espessura média de 5 nm do filme produzido. Entretanto continuou-se a observar um alinhamento dos grãos formados longitudinalmente aos riscos, nesta espessura. Isto poderia ser explicado pela existência de riscos secundários menores produzidos no polimento, inclusive internamente a riscos maiores. Tais riscos menores proporcionariam sítios de agregação de adátomos e conseqüentemente de nucleação preferencial. Uma verificação mais eficaz de tais hipóteses poderá ser efetuada em trabalhos futuros através da observação “in-situ” dos estágios iniciais de nucleação dentro dos riscos, utilizando um microscópio de varredura de tunelamento, (STM in situ, ou ECSTM: Electrochemical Scanning Tunneling Microscope). Além disso também deverá ser verificada a uniformidade das espessuras dos filmes eletrodepositados dentro dos riscos, por exemplo, através da observação de cortes transversais de amostras correspondentes. Tal observação poderá ser efetuada através do uso de microscopia eletrônica ou mesmo de microscopia de força atômica, no modo de contraste de fase comum.

Um resultado indireto das pesquisas para desenvolver o 2º tipo de catodo, foi a descoberta da melhoria do eletropolimento advinda da partição do processo total em vários passos menores. Tal melhoria traduziu-se quantitativamente, p.ex., na diminuição da rugosidade média quadrática (rms) calculada sobre áreas de 50x50um² da superfície de cobre eletropolidas em 5 passos de 60s cada, em comparação com outra onde o processo se desenvolveu em uma tapa única de 300s, além de possibilitar atingir planos cristalinos bem definidos nos grãos cristalinos do material (cobre). Isto foi atribuído à reestruturação que a interface sofre ao ser retirada do meio de eletropolimento, sendo lavada e secada, eliminando assim o acúmulo de átomos de metal já dissolvidos e de ânions indesejáveis na superfície em contato com o eletrólito, que contribuem para uma diminuição da eficiência do processo.

Entre as várias possibilidades de trabalhos futuros provenientes diretamente dos processos apresentados nesta tese podemos listar:

- desenvolver um maior domínio das condições de anodização que possibilitem obter um intervalo mais largo e numeroso de diâmetros de poros, assim como da distância entre seus centros, proporcionando estudar o efeito da variação destes parâmetros na propriedades magnéticas dos FFFM's nanoporosos eletrodepositados;

- pesquisar métodos de viabilizar o uso de nanorredes de ouro, que não possui uma boa aderência sobre alumina, pré-depositando camadas intermediárias de um “buffer” adequado entre a alumina e o ouro. A vantagem do ouro é não trazer o inconveniente da oxidação.

- Investigar o uso de camadas de proteção (“cap-layers”) adequadas sobre as nanorredes de cobre, o mais finas possível, de forma a retardar sua oxidação superficial, mas que proporcionem continuar aproveitando a baixa resistência total do cobre, que é um metal bem mais barato que o ouro. Isto implicará porém em refazer estudos sobre possíveis variações nas condições de eletrodeposição dos materiais ferromagnéticos devidas à camada de proteção.

- produzir riscos melhor definidos utilizando pontas de AFM de diamante, visando obter correlações mais precisas entre as dimensões dos riscos e os efeitos correspondentes observados nos grãos cristalinos dos filmes finos eletrodepositados;

- investigar a influência da alteração do teor de sacarina no crescimento dos grãos; também investigar a influência de outros aditivos que melhorem o poder de recobrimento dos filmes finos, acompanhando melhor a topografia do substrato.

- pesquisar possíveis efeitos análogos na eletrodeposição de outros metais puros e ligas e

- estender os resultados da melhoria do eletropolimento em passos múltiplos encontrados para superfícies de cobre para outros metais, como o alumínio, certos tipos de aço etc, também investigando a influência da aplicação de potenciais mais baixos, com intervalos de passos maiores.

Finalmente pretende-se dar continuidade a temas cujas pesquisas foram iniciadas e “arquivadas” para retomada posterior, por ocasião da fase de prospecção dos possíveis métodos de nanoestruturação que seriam utilizados no contexto desta Tese. Entre estes, menciona-se:

- exploração da anodização porosa de filmes finos de alumínio evaporados sobre um substrato adequado,

- desenvolvimento de catodos obtidos ao evaporar cobre e/ou ouro sobre as cavidades nanométricas, aproximadamente semiesféricas, que permanecem homogeneamente gravadas na superfície do alumínio após a dissolução seletiva da camada de óxido poroso formada numa anodização adequada,

- investigação da aplicabilidade da superfície gerada, “em negativo”, por nanoimpressão (nanoimprint) das superfícies nanoestruturadas fabricadas sobre substratos mais maleáveis como p.ex. chumbo e filmes de parafina e

- utilização/desenvolvimento de soluções para eletrodeposição de outras ligas e materiais ferromagnéticos (p.ex. $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}$, $\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-x-y}$ etc.) e antiferromagnéticos ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$, $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$, NiO etc.), visando estudar o comportamento de bi/multicamadas acopladas por “exchange bias”, eletrodepositadas sobre os novos tipos de catodos produzidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AUS, M.J., *Magnetic Properties of Nanocrystalline Transition Metals*, Ph.D. Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, 1999.
- [2] CHÉRIF, S.M., ROUSSIGNÉ, Y.E. and MOCH, P., "Finite-Size Effects in Arrays of Permalloy Square Dots", *IEEE Transactions on Magnetics*, v.38, n.5, pp. 2529-2531, 2002.
- [3] ZHU, X. and GRÜTTER, P., "Construction of hysteresis loops of single domain elements and coupled permalloy ring arrays by magnetic force microscopy", *Journal of Applied Physics*, v.93, n.10, pp. 8540-8542, 2003.
- [4] YU, C.T., et al, "The magnetic anisotropy and domain structure of permalloy antidot arrays", *Journal of Applied Physics*, v.87, n.9, pp. 6322-6324, 2000.
- [5] ZHANG, Y. et al., "Electroplating of low stress permalloy for MEMS" , *Materials Characterization*, v.57, pp. 121–126, 2006.
- [6] HUMPHREY, F.B., "Magnetic Character of Very Thin Permalloy Films", *Journal of Applied Physics*, v.34, n.4, pp. 1067-1068, 1963.
- [7] TORRES, L. and LÓPEZ-DÍAZ, L., "Remanent states in periodic antidot permalloy arrays", *Journal of Applied Physics*, v.85, n.8, pp. 6208-6210, 1999.
- [8] MARTIN, J.I. et al., "Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , v.256, pp. 449–501, 2003.
- [9] GOMES FILHO, J. et al, "Improvement of Copper Electropolishing Using a Multistep Method", *Congress of Brazilian Society of Microscopy e Microanalysis, Búzios, 2007*.
- [10] GOMES FILHO, J. et al, "Copper Nanonetworks Used as Cathodes for Electrodeposition of Ferromagnetic Metallic Thin Films", *Congress of Brazilian Society of Microscopy e Microanalysis, Búzios, 2007*.
- [11] GOMES FILHO, J. et al, "Changes in Aspect Ratio and Geometric Axis Orientation of Crystalline Grains of Ni₈₀Fe₂₀ Electrodeposited on Nanostructured Copper Cathodes". In: *6th Brazilian Materials Research Society Meeting*, Natal, Oct./2007.
- [12] GUIMARÃES, A.P., *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [13] HUBERT, A. and SHÄFER, R., *Magnetic Domains - The Analysis of Micromagnetic Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [14] O'HANDLEY, R., *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [15] CULLITY, B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, 1972.

- [16] REZENDE, S. M., *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Univ. Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
- [17] CRAIK, D., *Magnetism - Principles and Applications*, John Wiley & Sons, West Sussex, 1995.
- [18] CRANGLE, J., *Solid State Magnetism*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [19] GUIMARÃES, A.P., *Introdução ao Magnetismo*, Apostila de Curso, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF, Rio de Janeiro, 2006.
- [20] GESHEV, J.P., *Anisotropia Magnética*, Apostila de Curso, Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [21] COUGO, M., *Estudo da Anisotropia Magnética em Filmes Finos de Fe Crescidos sobre Si(111)*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do RS, Porto Alegre, 1999.
- [22] SOOHOO, R. , *Magnetic Thin Films*, Harper & Row Publ., New York, 1965.
- [23] NOVAK, M.A. , “Introdução ao Magnetismo” , Palestra na II Escola Brasileira de Magnetismo, IF-UFRJ.
- [24] NASCIMENTO, V.P., “Estudo das Interfaces nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe”, Tese D.Sc. em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF, Rio de Janeiro, 2005.
- [25] SARID, D., *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [26] *Bibliography on applications of Magnetic Force Microscopy*
www.spmtips.com/bibliography/
- [27] HUBERT, A. et al., “Imaging Magnetic Charges with Magnetic Force Microscopy”, *Phys. Stat. Sol. (B)* , v.204, pp. 817-828, 1997.
- [28] QUEMPEL, J.-M. et al., “Permalloy electroplating through photoresist molds”, *Sensors and Actuators*, v.74, pp.1–4, 1999.
- [29] SCHLESINGER, M. and PAUNIVIC, M., *Modern Electroplating*, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York., 2000.
- [30] WATANABE, T., *Nano-Plating*, 1st Ed., Elsevier, New York, 2004.
- [31] GÜNDEL, A., *Estudo das Propriedades Magnéticas e Estruturais de Filmes Ultrafinos de Fe, Co E Ni/Au(111) Produzidos por Eletrodeposição*, Tese D.Sc. em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- [32] AIMAWLAWI, D., COOMBS, N. and MOSKOVITS, M., “Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size”, *J. Appl. Phys.*, v.70, n.8, pp. 4421-4425, 1991.
- [33] SELLMYER, D.J., ZHENG, M. and SKOMSKI, R., “Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays”, *J. Phys.: Condens. Matter*, v.13, pp. R433–R460, 2001.

- [34] MYUNG, N.V. et al. , “Development of electroplated magnetic materials for MEMS”, *J. of Mag. and Mag. Mater.*, v.265, pp. 189-198, 2003.
- [35] MUNFORD, M.L., *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino*, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação M.Sc. em Física, Florianópolis, 1998.
- [36] CASTRO, A.M., *Ligas de Fe-Cu Produzidas por Eletrodeposição*, Dissertação M.Sc. em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF, Rio de Janeiro, 2007.
- [37] TOFAIL, S.A.M. et al., “Influence of Nanoporosity and Roughness on the Thickness-Dependent Coercivity of Iron Nanonetworks”, *Monatshefte für Chemie*, v.133, pp. 859-872, 2002.
- [38] BARNARD et al., “Nanostructured magnetic networks”, *Appl. Phys. Lett.*, v.69, n.18, pp. 2758-2760, 1996.
- [39] BARNARD et al., “High Coercivity nanostructured networks”, *J. Appl. Phys.*, v.81, n.8, pp. 5467-5469, 1997.
- [40] LIU, K. and CHIEN, C.L., “Magnetic and Magneto-Transport Properties of Novel Nanostructured Networks”, *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 34, n. 4, pp. 1021-1023, 1998
- [41] LI, A.P. et al., “Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina”, *J. Appl. Phys.*, v.84, n. 11, pp. 6023-6026, 1998.
- [42] TOFAIL, S.A.M. and RAHMAN, I.Z., “Thickness and pore size dependence of coercivity for nanonetwork of iron produced by template synthesis”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, No. 10, pp. 7998-8000, 2002.
- [43] BUTERA, A., “Ferromagnetic films deposited on nanochannel alumina”, *Granular Matter*, v.3, pp. 93–96, 2001
- [44] MASUDA, H. and FUKUDA, K., “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, *Science*, v.268, n.5216, pp. 1466-1468 , 1995.
- [45] ONO, S., SAITO, M. and ASOH, H., “Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes”, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 827–833, 2005.
- [46] CHANG, S.-C. and WANG, Y.-L., “Effects of applied voltages on planarization efficiency of Cu electropolishing”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 22, n.6, pp. 2754-2757, 2004.
- [47] JACKSON, J.D, *Classical Electrodynamics* , 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1975.

- [48] SUPICOVA, M. et al., "Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni", *J. Solid State Electrochem*, v.10, pp. 61–68, 2006.
- [49] YU, C.T. et al, "The magnetic anisotropy and domain structure of permalloy antidot arrays", *J. Appl. Phys.*, v. 87, n.9, 2000.
- [50] OOMMF-Object Oriented Micromagnetic Framework, freeware, <http://www.math.nist.gov/oommf>.
- [51] TOROK, E.J. and WHITE, R.A., "Longitudinal Permeability in Thin Permalloy Films", *Journal of Applied Physics*, v.34, n.4, pp. 1064-1066, 1963.
- [52] PROKSCH, R. et al., "Quantitative Magnetic Field Measurements with The Magnetic Force Microscope", *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, n. 17, pp. 2599-2601, 1996.
- [53] CANDELORO, P., "Patterned Magnetic Permalloy and Nickel Films: Fabrication by Electron Beam and X-Ray Lithographic Techniques", *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 41, pp. 5149–5152, 2002.
- [54] ROSS, C.A., "Magnetic properties of arrays of electrodeposited nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 249, pp. 200–207, 2002.
- [55] AIMAWLAWI, D., "Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size", *J. Appl. Phys.* v.70, n.8, pp. 4421-4425, 1991.
- [56] GUBBIOTTI, G., "Finite size effects in patterned magnetic permalloy films" *J. Appl. Phys.*, v. 87, n. 9, pp. 5633-5635, 2000.
- [57] BERTOTTI, G., MAYERGOYZ, I.D. e SERPICO, C., "Critical fields and pulse durations for precessional switching of thin magnetic films", *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 39, p. 2504, 2003.
- [58] RIZZO, N.D., SILVA, T.J. e KOS, A.B., *IEEE Transactions on Magnetism*, "Nanosecond magnetization reversal in high coercivity thin films", v. 36, p. 159, 2000.
- [59] BAUER, M. et al., "Switching behavior of a Stoner particle beyond the relaxation time limit", *Physical Review B*, v. 61, p. 3410, 2000.
- [60] CRONEMEYER, D. C., "Demagnetizing factors for general ellipsoids", *Journal of Applied Physics*, v. 70, p. 7660, 1991.
- [61] GROLLIER J., "Field dependence of magnetization reversal by spin transfer", *Physical Review B*, v. 67, p. 174402, 2003.
- [62] FISCHER, R. e KRONMUELLER, H., "Importance of ideal grain boundaries of high remanent composite permanent magnets", *Journal of Applied Physics*, v. 83, p. 3271, 1998.

- [63] ZHU, J.G. e BERTRAM, N.H., "Micromagnetic studies of thin metallic films", *Journal of Applied Physics*, v. 63, p. 3248, 1988.
- [64] ARROTT, A., "Progress in Micromagnetics", In: *Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, 2002.
- [65] BERTOTTI, G., "Micromagnetics and Nonlinear Magnetization Dynamics", In: *10th Biennial Conference on Electromagnetic Fields-Computation*, Perugia, 2002.
- [66] BERKOV, D.V., RAMSTCK, K. e HUBERT, A., "Solving Micromagnetic Problems", *Physica Status Solidi A*, v. 137, p. 207 , 1993.
- [67] FIDLER, J. e SCHREFL, T., "Micromagnetic modeling: The current state of the art", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.33, p. R135, 2000.
- [68] YANG, B. e FREDKIN, D.R., "Dynamical micromagnetics by finite element method", *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 43, p. 3842 , 1998.
- [69] AHARONI, A., "Micromagnetics: past, present and future", *Physica B*, v. 309, p. 1, 2001.